Neue DIELS-ALDER-Reaktionen der symmetrischen Tetrazine

Günter Heinrichs

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545802_0084

Neue DIELS-ALDER-Reaktionen der symmetrischen Tetrazine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Günter Heinrichs

aus

Schweinfurt

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Doz. Dr. J. S a u e r

2. Prof. Dr. R. G o m p p e r

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1968

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1965 bis Oktober 1967 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Dozent Dr. J. Sauer

danke ich aufrichtig für viele wertvolle Anregungen und das jederzeit gezeigte Interesse an der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen schulde ich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seinem Institut und die großzügige Förderung dieser Arbeit besonderen Dank.

Den Angestellten des physikalischen Laboratoriums, besonders Herrn H. Huber danke ich für ihre Hilfe und die Aufnahme der Spektren, Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Ausführung der Mikroanalysen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ALLGEMEINER TEIL

A. Einleitung und Problemstellung 1

B. Umsetzungen mit offenkettigen Dienophilen 3

Keten-O.N-, S.N- und N.N-acetalen 4

Tetramethoxyäthylen 6

Tetramethyläthylen 8

C. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (5- bis 8-Ringe) 9

Norbornen 9

2.5-Norbornadien 12

2.5-Norbornadien-2.3-dicarbonsäuredimethylester 13

Cyclopentadien 13

Cyclopenten 16

1.2-Dimethylcyclopenten 16

Benz-in 17

Cyclooctatetraen 20

D. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (Cyclobuten- und Cyclopropen-Derivaten) 21

I. Reaktionen mit halogen- und alkyl-substituierten Cycloolefinen 22

Cyclobuten 22

cis 3.4-Dichlorcyclobuten 23

Benzocyclobutadien 24

Cyclopropen 24

1-Methylcyclopropen 27

II. Reaktionen des Diphenyltetrazins mit Triphenylcyclopropen 32

Darstellung des "gelben Isomeren" 32

Darstellung des "farblosen Isomeren" 32

Konstitutionsermittlung 35

III. Reaktionen weiterer symm. Tetrazine mit Triphenylcyclopropen 40

Seite

Bismethoxycarbonyltetrazin 40

Dimethyltetrazin 42

Versuch der Umsetzung von Bismethoxycarbonyltetrazin mit 3-Methyl-triphenylcyclopropen 43

E. Ein neuer Weg zu Pyrrolen (Pyrolyse der aus Tetrazinen und Triphenyl-cyclopropen erhaltenen Produkte) 44

2.3.4.5-Tetraphenylpyrrol 44

2.5-Bismethoxycarbonyl-3.4-diphenylpyrrol 48

2.5-Dimethyl-3.4-diphenylpyrrol 48

Trismethoxycarbonyl-phenylpyrrol 50

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Darstellung und Reinigung der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien 51

1. Lösungsmittel 51

2. Diene 53

3. Dienophile 54

B. Umsetzungen mit offenkettigen Dienophilen 58

1. 1-Dimethylamino-1-äthoxyäthylen 58

2. 1-Dimethylamino-1-methylmercaptoäthylen 58

3. 1.1-Bis-dimethylaminoäthylen 58

4. Tetramethoxyäthylen 59

5. Tetramethyläthylen 59

C. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (5- bis 8-Ringe) 60

1. Norbornen 60

2. 2.5-Norbornadien 62

3. 2.5-Norbornadien-2.3-dicarbonsäuredimethylester 63

4. Cyclopentadien. 63

5. Cyclopenten 64

6. 1.2-Dimethylcyclopenten 64

7. Benz-in 65

8. Cyclooctatetraen 67

Seite

D. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (Cyclobuten- und Cyclopropen-Derivaten) 68

I. Reaktionen mit halogen- und alkyl-substituierten Cycloolefinen 68

1. Cyclobuten 68

2. cis 3.4-Dichlorcyclobuten 68

3. Benzocyclobutadien 69

4. Cyclopropen 69

5. 1-Methylcyclopropen 71

II. Reaktionen des Diphenyltetrazins mit Triphenylcyclopropen 73

1. Darstellung des "gelben Isomeren" 73

2. Darstellung des "farblosen Isomeren" 74

3. Versuche zur Konstitutionsermittlung 74

III. Reaktionen weiterer symm. Tetrazine mit Triphenylcyclopropen 77

1. Bismethoxycarbonyltetrazin 77

2. Dimethyltetrazin 78

3. Versuch der Umsetzung von Bismethoxycarbonyltetrazin mit 3-Methyl-triphenylcyclopropen 78

E. Pyrolyse der aus Tetrazinen und Triphenylcyclopropen erhaltenen Produkte (Ein neuer Weg zu Pyrrolen) 79

1. 2.3.4.5-Tetraphenylpyrrol 79

2. 2.5-Bismethoxycarbonyl-3.4-diphenylpyrrol 80

3. 2.5-Dimethyl-3.4-diphenylpyrrol 82

4. Trismethoxycarbonyl-phenylpyrrol 83

F. Kinetische Messungen 84

1. Umsetzung von Bismethoxycarbonyltetrazin mit symm. Triphenylcyclopropen 85

2. Umsetzung der Keten-Derivate mit Diphenyltetrazin 86

ZUSAMMENFASSUNG 88

LITERATURVERZEICHNIS 89

ALLGEMEINER TEIL

A. Einleitung und Problemstellung

Die von O. DIELS und K. ALDER (1) Ende der zwanziger Jahre entdeckte und nach ihnen benannte Synthese fügt sich mit dem Bauprinzip 4 + 2 → 6 in das allgemeine Schema der Cycloadditionen (2) ein.

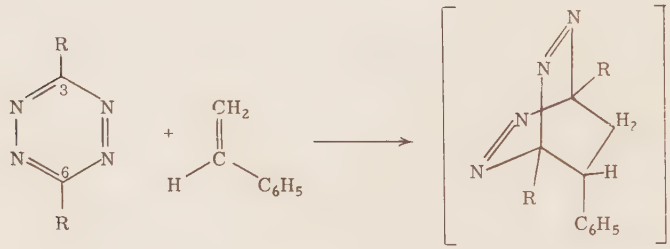
1

Neben der großen präparativen Bedeutung (3) war vor allem auch der Mechanismus (4) von Interesse. Kinetische Messungen an geeigneten Modellsystemen hatten gezeigt, daß die Reaktivität des Diens durch elektronenspendende, die des Dienophils durch elektronenanziehende Substituenten erhöht werden kann. Diese Befunde fanden in der Literatur als "ALDER-Regel" (5) ihren Niederschlag.

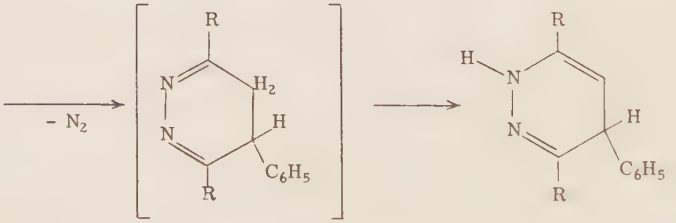
Viele Umsetzungen, die sich formal als DIELS-ALDER-Reaktionen beschreiben lassen, gehorchen nicht dieser ALDER-Regel. Deshalb stellten W. E. BACHMANN und N. C. DENO (6) die Forderung auf, daß entgegen der ALDER-Regel auch die Kombination elektronenarmer Diene mit elektronenreichen Dienophilen günstig sein solle und schlugen für diesen Cycloadditionstyp den Namen "DIELS-ALDER-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf" vor. Am Modellsystem des elektronenarmen Diens Hexachlorcyclopentadien konnte später die Umkehr der Dienophil-Aktivitätsskala durch kinetische Messungen eindeutig nachgewiesen werden (7).

R. A. CARBONI und R. V. LINDSEY (8) fanden, daß beispielsweise 3.6-Bis-(1.2.2.2-tetrafluoräthyl) - oder 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin bereits bei Raumtemperatur glatt mit einfachen Olefinen in Reaktion treten und unter Stickstoffentwicklung Dihydropyridazine in sehr guten Ausbeuten zugänglich machen. Dagegen war mit dem besonders elektronenarmen Tetracyan-äthylen selbst unter scharfen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung zu erzwingen. Die Reaktion von Olefinen (Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen u. a.) mit 3.6-Bis-methoxycarbonyl-tetrazin verlief dagegen bereits wieder bei Raumtemperatur und wurde von C. D. NENITZESCU und Mitarbeitern (9) zur quantitativen Bestimmung von Olefinen vorgeschlagen.

Die nachstehend am speziellen Beispiel des Styrols formulierte Umsetzung mit symmetrischen Tetrazinen (Gleichung 2) läßt sich formal als DIELS-ALDER-Reaktion beschreiben (10,12).



1, 2, 3



2

1 R = $COOCH_3$, 2 R = C_6H_5, 3 R = CH_3

Im RG-bestimmenden Schritt findet die Addition des Dienophils an die Position 3 und 6 des Tetrazinkerns statt. Das Primäraddukt verliert wegen seiner erheblichen Winkelspannung und der hohen Austrittstendenz von N_2 in einer raschen Folgereaktion molekularen Stickstoff; spontan bei -30^0 verlaufende Stickstoff-Abspaltungen sind am Modellsystem des 2.3-Diazabicyclo-(2.2.2)-octadiens (11) bekannt. Kernmagnetische Resonanz-Untersuchungen bewiesen für das Dihydropyridazin die 1.4-Dihydro-Struktur (12,13).

Tabelle I

Reaktion von 3.6-Bis-methoxycarbonyl-1.2.4.5-tetrazin 1 mit Dienophilen, Werte $10^5\ k_2$ bei 30.0^0 in Dioxan [l/Mol · sec]

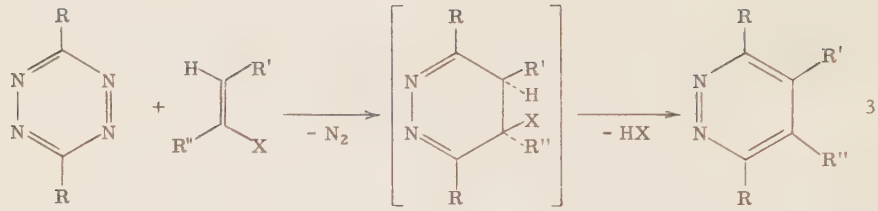
Nr.	Dienophil	$10^5\ k_2$
1	Äthylen	36300
2	p-Methoxystyrol	25400
3	Styrol	6550
4	p-Nitrostyrol	872
5	Acrylsäuremethylester	117
6	Acrylsäurenitril	ca. 1

Eingehende kinetische Untersuchungen an 1 und 2 (14) zeigten, daß die skizzierten Umsetzungen der Tetrazine mit Dienophilen gleichfalls in das Schema der DIELS-ALDER-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf einzuordnen sind. Die Umkehr der Dienophilaktivität wird besonders beim Vergleich der Systeme 2, 3 und 4, bzw. 1, 5 und 6 in Tabelle I deutlich. Die Aktivierungsparameter und Solvenseinflüsse auf das Reaktionsgeschehen sind zahlenmäßig denen der "ALDER-Regel" gehorchenden Sechsring-Cycloadditionen sehr ähnlich.

Es wurde mir zur Aufgabe gestellt, die Variationsbreite der Umsetzungen der symmetrischen Tetrazine zu untersuchen. Besonderes Augenmerk sollte dabei den elektronenreichen Dienophilen geschenkt werden. Von großem Interesse sind dabei sicher die mit Cyclopropen-Derivaten erhältlichen Diazabicycloheptadiene, die nach G.MAIER (15) zur Valenztautomerie befähigt sind.

B. Umsetzungen mit offenkettigen Dienophilen

J.SAUER, A.MIELERT, D.LANG und D.PETER (12) hatten in präparativen und kinetischen Versuchen den Einfluß aktivierender Substituenten im Dienophil bei der Reaktion mit Tetrazinen untersucht. Bei Verwendung von Enoläthern, Enolestern und Enaminen mit Bis-methoxycarbonyl- oder Diphenyl-tetrazin konnte dabei die Dihydropyridazin-Zwischenstufe in der Regel nicht isoliert werden. Wie in nachstehender Gleichung 3 skizziert, erhält man unter Alkohol-, Carbonsäure- oder Amin-Abspaltung in einer Eintopfreaktion direkt Pyridazin-Derivate.



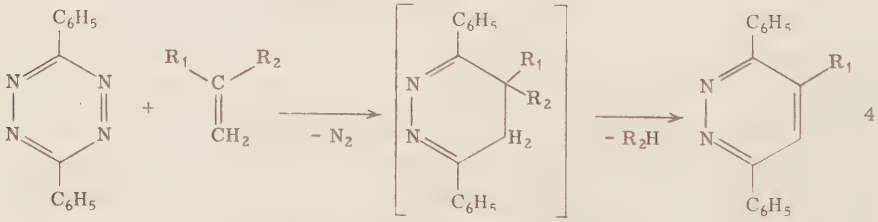
3

X = OAlkyl, OCOR''', $N(Alkyl)_2$

Es war von Interesse, diese Umsetzungen auf Keten-Abkömmlinge des Acetal- bzw. Aminal-Typs auszudehnen, die sich als Rekord-Dienophile für Diensynthesen mit inversem Elektronenbedarf erweisen sollten.

Da bei den Umsetzungen der Tetrazine der farbgebende Chromophor des Tetraazabenzols in den meist farblosen des Pyridazins übergeht, kann man den Reaktionsablauf bei kinetischen und präparativen Ansätzen vorteilhaft kolorimetrisch verfolgen.

1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen 4a, 1-Dimethylamino-1-methylmercapto-äthylen 4b und 1,1-Bis-dimethylamino-äthylen 4c setzten sich mit Diphenyltetrazin 2 glatt um (Gleichung 4). Bis-methoxycarbonyl-tetrazin eignete sich für die Umsetzung nicht, da es schon durch Basenspuren zersetzt wird.



4

2 4 5

4a: $R_1 = N(CH_3)_2$, $R_2 = OC_2H_5$

4b: $R_1 = N(CH_3)_2$, $R_2 = SCH_3$

4c: $R_1 = R_2 = N(CH_3)_2$

4d: $R_1 = R_2 = OC_2H_5$

5a: $R_1 = N(CH_3)_2$

5d: $R_1 = OC_2H_5$

Bereits bei den präparativen Ansätzen war ein deutlicher Reaktivitätsunterschied festzustellen. 4a und 4b setzten sich mit 2 schon bei Raumtemperatur um, dabei bildete sich ausschließlich das 4-Dimethylamino-3.6-diphenylpyridazin 5a in Ausbeuten von 80-90%. Das Aminal 4c bedurfte zweistündigen Erhitzens auf 100°; 5a war in 85proz. Ausbeute zugänglich.

Ein Vergleich der Umsetzungsbedingungen mit denen der einfachen Enamine und Enoläther zeigte, daß mit der Einführung einer zweiten stark elektronenspendenden Gruppe in das Dienophil eine weitere Reaktivitätssteigerung verbunden war. In die kinetischen Messungen wurde noch das Ketendiäthylacetal 4d mit einbezogen, dessen Umsetzung mit 2 quantitativ 4-Äthoxy-3.6-diphenylpyridazin 5d lieferte (12). Tabelle II bietet die RG-Konstanten für die Umsetzungen von 2 mit 4a - 4d; die Reaktionsgeschwindigkeit wurde spektrophotometrisch anhand der Extinktionsabnahme der Tetrazinbande bei 550 mμ ermittelt.

Tabelle II

Reaktion der Keten-Derivate 4 mit 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin 2 in Benzol bei 20.0°, Werte für k_2 [1/Mol · sec]

Ketenacetale	k_2	k_2 relativ
4a $CH_2{=}C(N(CH_3)_2)(OC_2H_5)$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	13000
4b $CH_2{=}C(N(CH_3)_2)(SCH_3)$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	590
4c $CH_2{=}C(N(CH_3)_2)(N(CH_3)_2)$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	4.3
4d $CH_2{=}C(OC_2H_5)(OC_2H_5)$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	≡1.00

Am Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 erhaltene kinetische Daten zeigen einen eindeutigen Abfall in der Aktivierungsstärke verschiedener Liganden im Dienophil:

$$-NR_2 \gg -OR > -C_6H_5 > -R \qquad (R = \text{Alkyl})$$

Aufgrund dieser Erfahrung sollte man einen Reaktivitätsabfall

$$\underline{4c} \gg \underline{4a} \sim \underline{4b} > \underline{4d}$$

erwarten. Die experimentell gefundene Folge

$$\underline{4a} \gg \underline{4b} \gg \underline{4c} > \underline{4d}$$

steht dazu im Widerspruch.

Für einen erfolgreichen Ablauf einer Sechsring-Cycloaddition ist eine koplanare Anordnung von Dien und Dienophil optimal, da sie eine maximale konjugative Beziehung aktivierender Liganden mit den π-Systemen in den Komponenten gewährleistet.

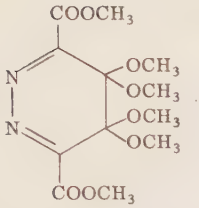
Die Betrachtung der STUART-BRIEGLEB-Modelle der Keten-Derivate lehrt, daß gerade beim Aminal 4c sich die beiden sperrigen Dimethylaminogruppen schwer in eine planare Anordnung drängen lassen. Es kommt zu einer starken Verdrillung der tertiären Amin-Funktionen, welche eine Wechselwirkung der Liganden mit der Dienophil-Doppelbindung erheblich herabsetzt. Im O.N-Acetal 4a bzw. S.N-Acetal 4b dagegen erlaubt der gewinkelte Bau der OC_2H_5 bzw. SCH_3-Gruppierung eine ebene Anordnung beider aktivierender Liganden, der stark elektronenspendenden $N(CH_3)_2$- und der schwächer aktivierenden OC_2H_5- bzw. SCH_3-Gruppe. 4d, am Modell gleichfalls eben, besitzt indes nur zwei schwach fördernde Äthoxygruppen, nimmt daher in der Tabelle II die Position des reaktionsträgsten Dienophils ein.

Die kinetischen Daten der Tabelle II lassen sich somit vernünftig deuten.

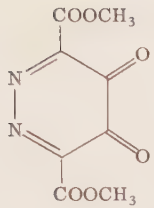
Im Tetramethoxy-äthylen (16) liegt ein zweifaches Ketenacetal vor, das mit vier elektronenspendenden Alkoxyresten ein reaktives Dienophil für Diensynthesen mit inversem Elektronenbedarf darstellen sollte. Die Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen [+]) mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 sollte zudem zu einer interessanten Verbindung, dem Ketal 6 des Diaza-ortho-chinons 7 führen; Diaza-ortho-chinon ist in der Literatur nur ungenügend charakterisiert.

Die Reaktion verlief nicht so glatt wie erwartet. Nach 12stündigem Rückflußkochen in Dioxan konnten neben 62% des gewünschten Adduktes 6 auch 3.6-Bis-methoxycarbonyl-1.4-dihydro-tetrazin, das Reduktionsprodukt des Ausgangstetrazins 1 isoliert werden.

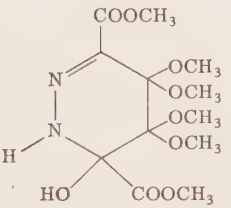
[+]) Herrn Dr. R.W.HOFFMANN danke ich für die Überlassung einer Probe.



6



7



8

Für Konstitution 6 sprach neben den Werten der Elementaranalyse und der Molgewichtsbestimmung auch das NMR-Spektrum: zwei scharfe Singuletts bei 6.03 und 6.44 τ im Verhältnis 1 : 2 bewiesen die symmetrische Struktur von 6. Das sehr kurzwellige Absorptionsmaximum im UV-Bereich steht mit Formelvorschlag 6 ebenfalls im Einklang.

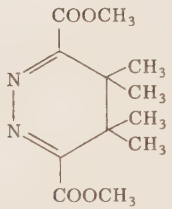
Um aus 6 das Diaza-ortho-chinon 7 freizusetzen, wurde eine Lösung von 6 in Dioxan mit verdünnter Salzsäure versetzt; die gelbe Farbe der Reaktionslösung wurde zunehmend blasser. Die Aufarbeitung ergab eine farblose Verbindung, die im IR-Spektrum zwei scharfe Banden bei 3540 und 3300/cm aufwies. Die Elementaranalyse sprach für die Anlagerung einer Molekel Wasser an das Ausgangsprodukt 6. Die vier Methoxygruppen zeigten im NMR-Spektrum vier deutlich getrennte Signale bei 6.35, 6.40, 6.45 und 6.54 τ, die Estergruppen absorbierten bei 6.17 τ, das NH-Proton bei 2.93 τ und das OH-Proton bei 5.68 τ, jeweils als Singulett. Das Massenspektrum +) zeigte das erwartete Molekulargewicht (m/e 336). Der Verlust von Wasser wurde für verschiedene Fragmente beobachtet.

Obwohl Ketale relativ säurelabil sind, ist im Fall von 6 die Wasseranlagerung an das Azinsystem zum Addukt 8 bevorzugt. So nimmt es auch nicht wunder, daß Abfangversuche von 7 beim Ansäuern von 6 in Gegenwart von ortho-Phenylendiamin und Norbornadien scheiterten. Der ausgeprägten Tendenz des Azinsystems in Dihydropyridazinen vom Typ 6 zur Anlagerung von Komponenten HX werden wir im folgenden öfters begegnen.

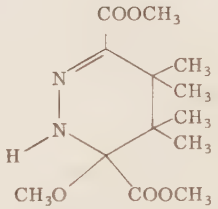
+) Für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren danke ich Herrn Dr. H. SEIDL

Um die Konstitution 6 durch UV-Vergleich mit einer geeigneten Modellverbindung noch zu stützen, wurde 1 mit Tetramethyl-äthylen umgesetzt.

Nach vierstündiger Reaktion bei 100° in Dioxan ergab die Aufarbeitung mit Methanol ein Produkt, dessen Elementaranalyse ein 1 : 1-Addukt von 9 mit Methanol anzeigte. Auch durch längeres Trocknen im Hochvakuum konnte kein Methanol abgespalten werden. Im IR-Spektrum trat eine NH-Bande bei 3350/cm auf. Dies spricht für eine Anlagerung des Lösungsmittels an das Azin-System in 9 zu 10 und gegen eine Einschlußverbindung.



9



10

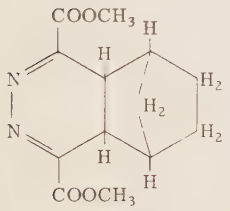
Das NMR-Spektrum in Hexadeuterobenzol ist ebenfalls mit Struktur 10 im Einklang und zeigte sieben Singuletts bei 6.43, 6.65, 7.07, 8.32, 8.68, 8.75 und 9.25 τ für je drei Protonen, die den drei Methoxygruppen bzw. den vier nicht äquivalenten Methylfunktionen zuzuordnen sind, das NH-Singulett bei 2.13 τ lag im erwarteten Bereich (12).

Führte man dagegen die Reaktion von 1 mit Tetramethyl-äthylen in absolutem Benzol durch, so konnte nach der Aufarbeitung mit Essigester/Petroläther das gewünschte Addukt 9 in 77proz. Ausbeute isoliert werden. Das NMR-Spektrum zeigte, wie für die symmetrische Struktur zu erwarten, nur zwei Singuletts bei 6.11 und 8.86 τ im Verhältnis 1 : 2, das UV-Spektrum war demjenigen von 6 sehr ähnlich. 9 nahm bereits beim Lösen in Methanol ein Äquivalent des Alkohols auf und ging in 10 über.

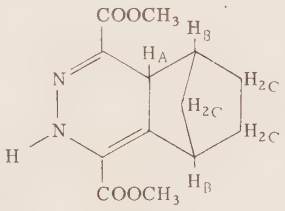
C. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (5- bis 8-Ringe)

Wie im vorhergegangenen Kapitel gezeigt, reagieren symmetrische Tetrazine besonders rasch mit elektronenreichen Doppelbindungen. Winkelgespannte Olefine erwiesen sich bei ionischen Additionsreaktionen und Cycloadditionen gleichfalls als sehr reaktiv. Es war daher von Interesse, Reaktionen von Tetrazinen mit diesen Dienophilen zu untersuchen. Die Umsetzungen sollten in Eintopfreaktionen zu einer Fülle von anderweitig nur schwer zugänglichen Dihydropyridazinen und Pyridazinen führen.

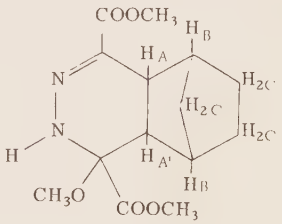
Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 setzte sich schon bei Raumtemperatur mit Norbornen um. Das in 85proz. Ausbeute isolierte Addukt wies im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3300/cm auf und schloß somit 11 aus. Mit Strukturvorschlag 12, einem Diazadihydro-benzobicycloheptan-Abkömmling, steht das NMR-Spektrum in Einklang.



11



12



13

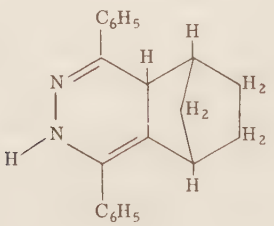
Die Esterprotonen erschienen als zwei Singuletts bei 6.14 und 6.17 τ, das NH-Proton fand sich bei 1.33 τ (verbreitertes Singulett). Das tertiäre Proton H_A bildete ein schwach aufgespaltenes Singulett bei 7.90 τ, die zwei Protonen H_B ein Multiplett von 6.27-6.55 τ, die sechs Methylenprotonen H_C ein Multiplett von 7.94-8.95 τ. Reichhaltige Literaturangaben (17) über NMR-Spektren von Norbornen-Derivaten stützen die Bandenzuordnung.

Führte man die Umsetzung des Norbornens mit 1 in Methanol durch, so isolierte man eine Verbindung, die in ihren analytischen und physikalischen Daten völlig von dem eben beschriebenen 12 abwich. Das IR-Spektrum wies zwar eine NH-Bande bei 3350/cm auf, die Carbonylschwingung war jedoch aufgespalten (1710 und 1750/cm). Analyse und Molekulargewicht legten für das isolierte Produkt die Struktur eines Methanoladdukts 13 nahe.

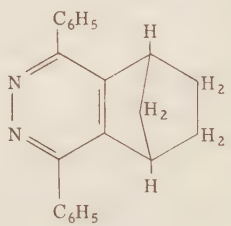
Das NMR-Spektrum war dem von 12 sehr ähnlich (je drei "Esterprotonen" bei 6.12 und 6.15 τ als Singulett, ein NH-Proton bei 1.28 τ als Singulett, sechs Methylenprotonen H_C bei 8.00-9.00 τ als Multiplett, zwei tertiäre Protonen H_B bei 6.27-6.64 τ als Multiplett und ein Proton H_A bei 7.90 τ als verbreitertes Singulett). Zusätzlich zu 12 fand man die Methoxygruppe bei 6.52 τ als Singulett und ein weiteres tertiäres Proton $H_{A'}$ bei 7.76 τ als Singulett; eine genaue Zuordnung der Signale bei 7.76 bzw. 7.90 τ zu den Protonen H_A bzw. $H_{A'}$ ist selbstverständlich nicht möglich.

Das sicherlich primär entstandene 1.2-Dihydropyridazin-Derivat 11 ist offensichtlich instabil und unterliegt entweder der 1.3-Wasserstoffverschiebung zu 12, oder der Methanoladdition zu 13.

Einer weiteren Möglichkeit der Stabilisierung begegnen wir bei der Umsetzung von Diphenyltetrazin 2 mit Norbornen. Aufgrund der geringeren Reaktivität mußte die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In sehr guter Ausbeute fiel ein Produkt an, das im IR-Spektrum keine NH-Bande zeigte. Aus der Elementaranalyse war zu ersehen, daß die Verbindung zwei Wasserstoffe weniger enthielt, als für das Primäraddukt 14 zu erwarten war.



14



15

Formelvorschlag 15 wird den physikalischen Daten gerecht. Neben dem aromatischen Multiplett (1.92-2.68 τ, 10 Protonen) zeigte sich im NMR-Spektrum ein breites Singulett mit angedeuteter Feinstruktur bei 6.27 τ, das den Brückenkopf-Protonen zugeordnet werden muß. Die sechs Methylenprotonen bildeten zwei Multipletts zwischen 7.67-8.00 und 8.12-8.74 τ im Verhältnis 2 : 4.

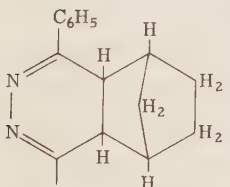
Auch ein Vergleich des UV-Spektrums (ε_{330} = 590 (sh), ε_{266} = 30000) mit dem des 3.6-Diphenylpyridazins 18b (ε_{340} = 580 (sh), ε_{281} = 35300) sprach für Struktur 15 mit einem Terphenylsystem. Die hypsochrome Verschiebung der UV-Absorption von 15

verglichen mit 18b ist auf die ortho-Substitution des Diazinrings zurückzuführen; der angegliederte Bicyclus führt zu einer Verdrillung der beiden Phenylreste. Das gleiche Phänomen ist im 3.4.6-Triphenyl-pyridazin zu beobachten, dessen kurzwellige Absorption (ε_{265} = 30100, Dioxan) der von 15 entspricht.

Vermutlich ist der mit der Aromatisierung verbundene Gewinn an Konjugationsenergie für die unerwartet rasche Dehydrierung von 14 verantwortlich. Da die Ausbeute an Addukt 15 94% betrug, dürfte der Luftsauerstoff als oxydierendes Agens auftreten.

Ließ man äquimolare Mengen von Tetrazin 2 und Norbornen drei Tage bei Raumtemperatur in Chloroform stehen, so war Entfärbung eingetreten. Das zu 87 % erhaltene Produkt war identisch mit 15. Brach man die Reaktion schon nach 24 Stunden ab, so zeigte das IR-Spektrum der ausgefallenen Kristalle eine NH-Bande bei 3250/cm. Eine charakteristische Bande des Addukts 15 bei 1370/cm war nicht zu erkennen. Bereits nach kurzem Erwärmen in Methanol trat wieder Dehydrierung zu 15 ein. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte neben dem breiten Singulett der aromatischen Protonen bei 2.57 τ bei 1.99 τ das NH-Proton. Die drei tertiären Wasserstoffe bildeten zwei Singuletts bei 6.71 und 7.48 τ und ein breites Dublett um 7.10 τ. Die Methylenprotonen erschienen als verbreiterte Signale um 8.90 τ (2 Protonen) und 8.32 τ (4 Protonen). Alle diese Daten sprechen dafür, daß dem erhaltenen Produkt die Formel des Primäraddukt 14 zuzuordnen ist.

Setzte man der NMR-Probe von 14 einen Tropfen Trifluoressigsäure zu, um das NH-Proton zum Verschwinden zu bringen (12), so änderte sich das Spektrum ganz augenfällig; es war nicht identisch mit dem des dehydrierten Produktes 15. Die aromatischen Protonen spalteten in zwei Multipletts im Flächenverhältnis 2 : 3 zwischen 1.90-2.68 τ auf, wie es charakteristisch für stark konjugierte Phenylkerne ist. Die aliphatischen Protonen bildeten vier verbreiterte Singuletts bei 6.37, 7.42, 8.25 und 8.64 τ im Verhältnis 2 : 2 : 4 : 2, was für eine symmetrische Struktur spricht. Formelvorschlag 16 wäre mit dem NMR-Spektrum zu vereinbaren.

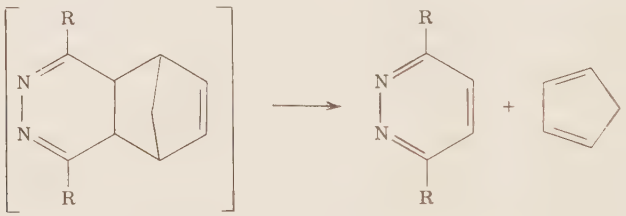


16

Die oben skizzierten Umsetzungen der Tetrazine mit Norbornen bieten einen bequemen Zugang zu Diaza-benzobicycloheptenen-Abkömmlingen, wie am Beispiel von 1 und 2 exemplarisch gezeigt wurde.

Die Winkelspannung im 2.5-Norbornadien ist verglichen mit der des Norbornens noch gesteigert, so daß es nicht verwunderlich war, daß die Umsetzungen mit den Tetrazinen noch leichter verliefen.

In stark exothermer Reaktion setzte sich 3.6-Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit Norbornadien spontan unter Aufschäumen (N_2-Entwicklung) um. Die isolierten blaßgelben Kristalle wiesen im NMR-Spektrum zwei Singuletts bei 5.87 und 1.64 τ im Verhältnis 6 : 2 auf. Auch die IR-Spektren und der Schmelzpunkt waren identisch mit authentischem 3.6-Bis-methoxycarbonyl-pyridazin 18a (12).



5

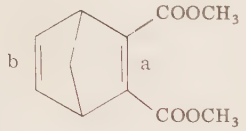
17a: R = $COOCH_3$ 18a: R = $COOCH_3$

17b: R = C_6H_5 18b: R = C_6H_5

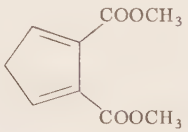
Die Bildung von 18a kann man sich am besten dadurch erklären, daß das gemäß Gleichung 2 entstehende Primäraddukt 17a einen Retro-DIELS-ALDER-Zerfall unter Freisetzung von 18a und Cyclopentadien (Gleichung 5) erleidet. Setzte man äquimolare Mengen von 1 und Norbornadien um, so konnte man gaschromatographisch das abgespaltene Cyclopentadien mit Hilfe der Retentionszeit nachweisen; die quantitative Bestimmung ergab 80 % an Dien, das Pyridazin 18a wurde zu 65 % isoliert. Arbeitete man mit einem Überschuß an Dienophil so konnte die Ausbeute an 18a auf 85 % gesteigert werden.

Die Umsetzung des Norbornadiens mit 3.6-Diphenyltetrazin 2 verlief völlig analog. Das 3.6-Diphenylpyridazin 18b wurde in 96proz. Ausbeute erhalten, wenn man 2 mit einem Überschuß an Dienophil 45 Minuten auf 100° erhitzte.

Im Bicyclo-(2.2.1)-heptadien-2.3-dicarbonsäure-dimethylester 19 treten zwei winkelgespannte Doppelbindungen in Konkurrenz. Da Tetrazine entsprechend dem Schema



19



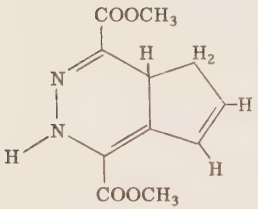
20

der DIELS-ALDER-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf reagieren, dürfte Doppelbindung b rascher reagieren als a. Das Experiment bestätigt die Erwartung. Als einziges Reaktionsprodukt konnte aus der Umsetzung von Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit 19 das Pyridazin 18a zu 55 % isoliert werden. Offensichtlich findet primär die Cycloaddition statt, das nach Stickstoff-Austritt gebildete Addukt unterliegt analog Gleichung 5 einem Retro-DIELS-ALDER-Zerfall zu 18a; das zu erwartende zweite Bruchstück 20 konnte weder isoliert noch mit TCNE abgefangen werden.

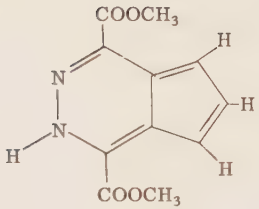
Bei der Reaktion von Norbornadien mit 3.6-Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 konnte die Ausbeute am Pyridazin 18a um 20 % gesteigert werden, wenn man einen Überschuß an Dienophil verwendete. Sollte das abgespaltene Cyclopentadien befähigt sein, selbst mit Tetrazin zu reagieren? Cyclopentadien ist zwar normalerweise ein ausgezeichnetes Dien, reagiert aber prinzipiell auch als Dienophil, wie seine Dimerisierung zum Dicyclopentadien beweist.

Brachte man Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit frisch destilliertem Cyclopentadien zur Reaktion, so trat augenblicklich unter Erwärmung Entfärbung ein. Nach Abziehen flüchtiger Anteile hinterblieb nur ein gelbes Öl; dessen methanolische Lösung färbte sich jedoch beim Aufbewahren dunkler. Durch fraktionierte Kristallisation konnten schließlich rotbraune Kristalle in 43proz. Ausbeute isoliert werden, die im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3300/cm und eine aufgespaltene Carbonylschwingung (1700 und 1740/cm) aufwiesen.

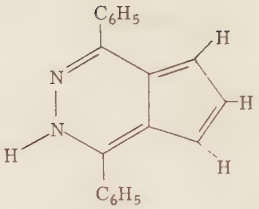
Die Elementaranalyse zeigte wiederum, daß das isolierte Produkt um zwei Wasserstoffe ärmer war als das erwartete Addukt 21. 22 ist ein Konstitutionsvorschlag, der den Analysenwerten und auch den Spektren gerecht wird. Im NMR-Spektrum zeugten



21



22



23

die drei olefinischen Protonen im Fünfring (2.06-2.57 τ, Multiplett) vom "Ringstrom" im aromatischen 10 π-System der Verbindung 22. Die tiefe Lage des NH-Protons (-1.75 τ, Singulett) läßt auf eine relativ hohe Acidität für 22 schließen. Die Esterprotonen bildeten ein Singulett bei 5.83 τ (6 Protonen).

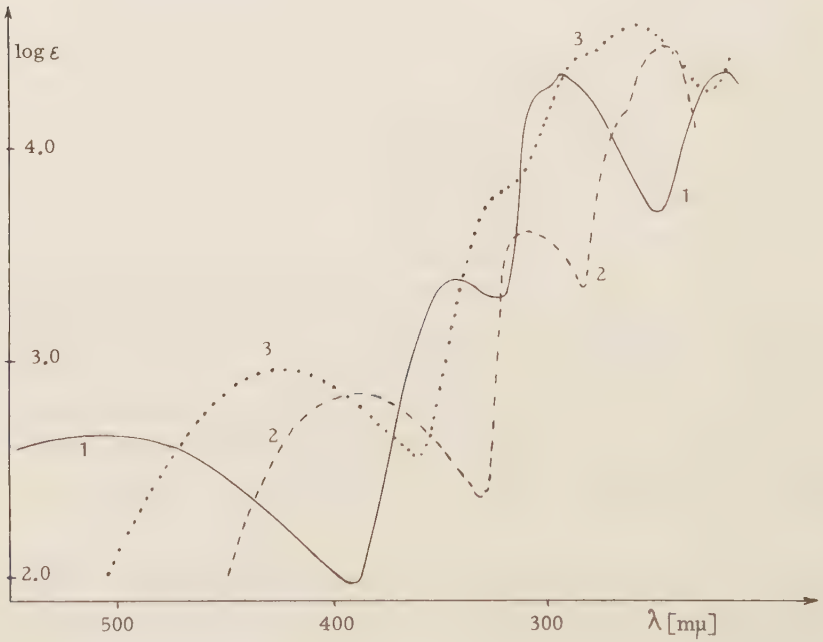


Abb. 1 UV-Spektren von 22 (Kurve 1), 2H-Cyclopenta-(d)-pyridazin (18) (Kurve 2) und 23 (Kurve 3) in Dioxan

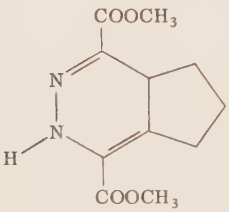
Eine weitere Stütze für Strukturvorschlag 22, ein 2H-1.4-Bis-methoxycarbonyl-cyclopenta-(d)-pyridazin, bietet der Vergleich des UV-Spektrums (Abb. 1) mit dem des Grundkörpers, dem 2H-Cyclopenta-(d)-pyridazin (18). Bis auf eine bathochrome Verschiebung sind sie in ihrem Habitus sehr ähnlich.

Ein Hinweis für das Auftreten des Primäradduktes 21 gelang, als man sofort nach der Umsetzung in Chloroform die flüchtigen Bestandteile abzog und ein NMR-Spektrum des gelben Öles aufnahm. Das NH-Proton erschien bei viel höherem Feld (1.30 τ, Singulett), ebenso die beiden olefinischen Protonen (2.87-3.82 τ, Multiplett). Das tertiäre Proton bildete neben den beiden Singuletts der Estergruppen (6.08 und 6.11 τ) ein Multiplett von 6.27-6.54 τ, ebenso die beiden Methylenprotonen von 6.70-7.50 τ. Im IR-Spektrum des gelben Öles lag die NH-Bande bei 3200/cm und die Carbonylschwingung bei 1680/cm. Bereits während der Aufnahme des NMR-Spektrums trat Oxydation der Probe zu 22 ein.

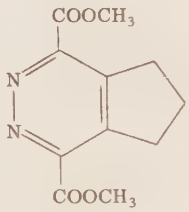
Die Umsetzung von 3.6-Diphenyltetrazin 2 mit Cyclopentadien verlief entsprechend. Nach vierstündigem Stehen bei Raumtemperatur war die Tetrazinfarbe verschwunden. Mittels fraktionierter Kristallisation konnte nur schwierig eine Trennung in zwei Produkte erreicht werden. Das eine erwies sich als 3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-tetrazin, während das andere das gewünschte Addukt 23 darstellte. Infolge der längeren Reaktionszeit konnte das noch vorhandene Tetrazin die Rolle des Wasserstoffakzeptors bei der Dehydrierung des analog 21 gebildeten Primäradduks übernehmen. Die Isolierung der Produkte wurde besonders dadurch gestört, daß während der Aufarbeitung eine Oxydation des 3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-tetrazin zu Tetrazin stattfand. Auch die Säulenchromatographie bewährte sich nicht.

Es erwies sich als vorteilhaft, nach erfolgter Umsetzung die flüchtigen Bestandteile abzuziehen und das Dihydrotetrazin vor der chromatographischen Trennung mit p-Benzochinon zu oxydieren. Die anschließende Chromatographie an einer Aluminiumoxyd-Säule mit Benzol als Elutionsmittel erlaubte so eine gute Trennung; 2H-1,4-Diphenylcyclopenta-(d)-pyridazin 23 (19) konnte in 42proz. Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Tetrazin, isoliert werden. Alle analytischen und spektroskopischen Daten stimmten mit dem Strukturvorschlag überein. Das NMR-Spektrum zeigte nur aromatische Protonen von 1.90-3.00 τ als Multiplett. Das UV-Spektrum (Abb. 1) glich dem der entsprechenden Modellverbindung. Im Massenspektrum (m/e 270) verlor die Verbindung 23 C_6H_5, C_6H_5CN, C_6H_5CNH und N_2H.

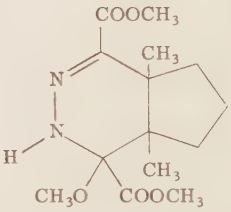
Cyclopenten weist unter den bislang untersuchten Olefinen die geringste Winkelspannung auf. C.D. NENITZESCU (9) hatte bereits Cyclopenten mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 umgesetzt und dabei nur das dehydrierte Produkt 25, 3.6-Bis-methoxycarbonyl-4.5-cyclopenteno-pyridazin in 75proz. Ausbeute fassen können. Dieser erstaunliche Befund ließ sich durch das NMR-Spektrum stützen. Neben dem Singulett der Esterprotonen bei 5.92 τ erschien ein Triplett bei 6.61 τ (4 Protonen) und ein Quintett bei 7.80 τ (2 Protonen) mit der Kopplungskonstanten von 7.7 Hz. Der Befund legte nahe, daß die Reaktion über ein außerordentlich autoxydables Primärprodukt 24 verläuft. Diese Vermutung ließ sich experimentell stützen.



24



25



26

Setzte man die beiden Komponenten bei Raumtemperatur in wenig Chloroform um und zog nach der stürmischen Reaktion alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab, so resultierte ein gelbes Öl, das im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3350/cm sowie eine doppelte Carbonylschwingung bei 1695 und 1710/cm zeigte. Auch im NMR-Spektrum tauchten die Esterprotonen als zwei getrennte Singuletts bei 6.12 und 6.15 τ (je 3 Protonen) auf, das NH-Proton erschien bei 1.61 τ (Singulett). Das tertiäre Proton bildete ein Multiplett von 6.63-7.03 τ. Dem Multiplett von 7.08-7.45 bzw. 8.03-8.45 τ wurden die sechs Methylenprotonen zugeordnet. Auf Zusatz von Methanol schieden sich spärlich Kristalle ab, die sich bereits ab 120° zersetzten. Die Analyse zeigte, daß es sich um eine Verbindung der selben Zusammensetzung wie das Primärprodukt 24 handeln mußte. Schon nach dem Umlösen aus Methanol hatte sich wieder Addukt 25 gebildet, was für eine leichte Oxydierbarkeit des Primärproduktes 24 spricht.

Eine Substitution der Cyclopenten-Doppelbindung durch Methylgruppen sollte die 1.2-Dihydropyridazin-Zwischenstufe faßbar machen. Deshalb wurde auch 1.2-Dimethylcyclopenten mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 umgesetzt. Jede Substitution einer Dienophil-Doppelbindung ist aus sterischen Gründen für die Sechsring-Cyclo-

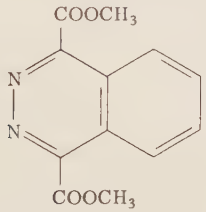
addition ungünstig; daher muß man für 1.2-Dimethylcyclopenten, verglichen mit dem methylfreien Grundkörper, geringere Reaktivität erwarten, da der fördernde elektronische Einfluß der Alkylgruppen nur gering ist. Dimethylcyclopenten setzte sich mit 1 erst nach neun Tagen bei Raumtemperatur vollständig um. Die Aufarbeitung mit Methanol ergab ein farbloses Produkt, das im IR-Spektrum eine NH-Bande (3325/cm) und zwei Carbonylschwingungen (1700 bzw. 1740/cm) aufwies. Die Analyse bestätigte den Verdacht, daß es sich wieder um die Methanol-Anlagerungsverbindung 26 handelte. 26 zeigte im NMR-Spektrum das NH-Proton bei 2.50 τ (Singulett), die Esterprotonen bei 6.13 und 6.19 τ (2 Singuletts) und die Methoxylgruppe bei 6.84 τ (Singulett). Aus dem Multiplett der sechs Methylenprotonen von 7.35-9.00 τ ragten die beiden Singuletts der zwei Methylgruppen (8.58 bzw. 8.79 τ) hervor.

Versuche, das methanolfreie Addukt zu gewinnen, sind bislang fehlgeschlagen, da das Produkt außerordentlich schlechte Kristallisationseigenschaften aufweist und zur Addition von HX-Komponenten neigt.

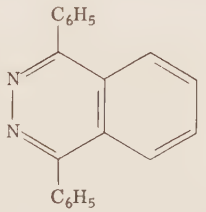
Die dienophile Aktivität von CC-Dreifachbindungen gegenüber Tetrazinen ist der von CC-Doppelbindungen weit unterlegen. Einer formalen, jedoch sehr additionsbereiten Dreifachbindung begegnen wir im Benz-in. Die Literatur (20) berichtet über erhebliche Dienophil-Aktivität des Benz-ins und eine Fülle von Sechsring-Cycloadditionen.

Setzte man diese Zwischenstufe in Methylenchlorid in situ aus dem Diazoniumcarboxylat der Anthranilsäure frei, so wurde zugegebenes Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 in 15 Minuten entfärbt. In 73proz. Ausbeute konnte das erwartete 1.4-Bis-methoxycarbonyl-phthalazin 27 isoliert werden.

Den besten Beweis für die Struktur des Diazanaphthalins lieferte das NMR-Spektrum. Die Esterprotonen erschienen als Singulett bei 5.83 τ. Die vier aromatischen Protonen



27



28

bildeten ein A_2B_2-System von 1.23-1.55 bzw. 1.79-2.17 τ mit jeweils acht Linien.

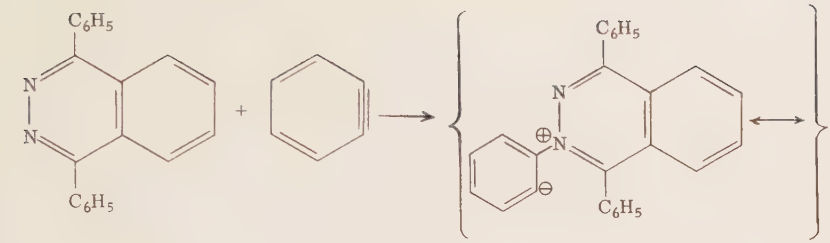
3.6-Diphenyltetrazin 2 reagierte unter analogen Bedingungen rasch mit Benz-in. Die Chromatographie der braunen Lösung ergab drei Fraktionen, wenig eines unbekannten Nebenproduktes, etwas unumgesetztes Diphenyltetrazin 2 und das gewünschte literaturbekannte 1.4-Diphenylphthalazin 28 (21). Die Ausbeute bezogen auf umgesetztes Tetrazin betrug 71 %. Das NMR-Spektrum zeigte nur Protonen im aromatischen Bereich.

Substituierte Benz-ine oder auch Hetarine dürften ebenso glatt reagieren, so daß diese neue Phthalazinsynthese sehr variationsfähig ist. Limitierend dürfte wohl die mitunter präparativ recht aufwendige Darstellung der Tetrazine (z.B. 1) sein.

Brach man die Zersetzung des Benz-in-Generators in Gegenwart von Diphenyltetrazin 2 nicht nach der angegebenen Reaktionszeit ab, sondern erhitzte die Lösung bis zum völligen Zerfall des Betains, so isolierte man das oben erwähnte Nebenprodukt in 81proz. Ausbeute. Eine Beilsteinprobe der unbekannten Substanz deutete auf Halogengehalt hin. Die Elementaranalyse und das Molgewicht wiesen der Verbindung die Zusammensetzung $C_{27}H_{20}N_2Cl_2$ zu, verglichen mit dem Phthalazin 28 also um C_6H_5 und $CHCl_2$ reicher.

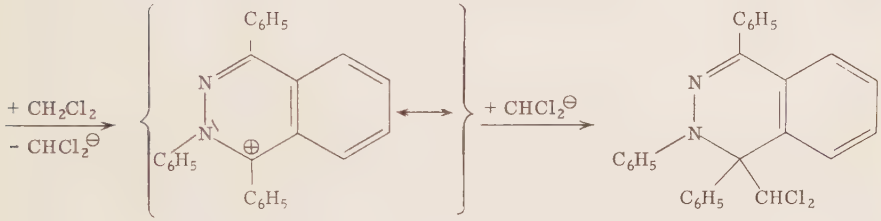
Die Tatsache, daß bei längerer Umsetzung kein Phthalazin mehr isoliert werden konnte, legte den Verdacht nahe, daß 28 mit Benz-in und dem Solvens Methylenchlorid weiterreagiert haben könnte. Nahm man die Zersetzung des Betains in Gegenwart von 28 vor, so konnte gleichfalls die unbekannte Verbindung $C_{27}H_{20}N_2Cl_2$ isoliert werden, was die Vermutung bestätigte.

Als elektrophiles Agens könnte das Benz-in 28 am Stickstoff angreifen; die Reaktion des dabei primär entstehenden Betains mit dem Solvens würde über 29 zu 30 führen. Ähnliche Reaktionen tertiärer Amine mit dem elektrophilen Benz-in sind bekannt (20).



28

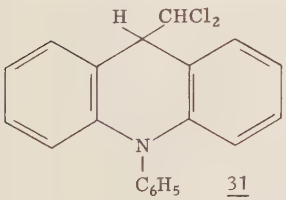
6



29 30

Die analytischen Daten stehen mit 30, einem 1.2.4-Triphenyl-1-dichlormethyl-1.2-dihydro-phthalazin, ebenso in Einklang wie die spektroskopischen. Das NMR-Spektrum zeigte neben einem Multiplett von 2.20-3.32 τ (19 Protonen) ein Singulett bei 3.41 τ (1 Proton). Im Massenspektrum (m/e 443) kam dem intensivsten Peak die Masse 339 zu, welche dem recht stabilen Ion 29 entsprechen könnte. Die Dichlormethylgruppe erwies sich allerdings entgegen der Erwartung als erstaunlich hydrolysenstabil und konnte nicht in die Aldehyd-Funktion umgewandelt werden; selbst nach 16stündigem Rückflußkochen in methanolischer Kalilauge konnten 87 % des eingesetzten Adduktes 30 zurückgewonnen werden.

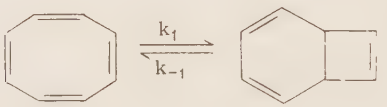
Eine mechanistisch sehr ähnliche Reaktion fand B.H.KLANDERMAN (22) bei der Zersetzung des Benzoldiazonium-ortho-carboxylates in Methylenchlorid/Aceton in Gegenwart von Acridin; man isolierte eine Verbindung, die verglichen mit Acridin einen Mehrgehalt der Gruppen C_6H_5 und $CHCl_2$ aufwies. B.H.KLANDERMAN formuliert die Reaktion über einen Primärangriff des Benz-ins am tertiären Acridin-Stickstoff. Die Folgereaktionen werden analog Gleichung 6 formuliert und führen zu 31. Das



31

Proton der Dichlormethylgruppe in 31 erscheint im NMR-Spektrum als Dublett bei 4.19 τ.

Im Cyclooctatetraen (COT) schließlich begegnen wir einem Cycloolefin, das frei von Winkelspannung ist. Dienophile Reaktionsweisen des COT in der monocyclischen Form 32 findet sich nur spärlich in der Literatur. Vielmehr reagiert COT mit Dienophilen (D), wobei dem Cycloadditionsschritt die RG-bestimmende Valenztautomerie zum Bicyclo-(4.2.0)-octa-2.4.7-trien 33 vorgelagert ist. Auf Grund kinetischer Messungen konnten R.HUISGEN und Mitarbeiter (23) eine Gleichgewichtskonstante

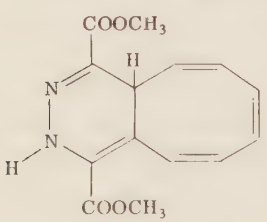


7

32 33

$K = k_1/k_{-1}$ von 0.0001 bei 100^0 in Dioxan errechnen. Prinzipiell ist somit eine Reaktion der Tetrazine mit einer der valenztautomeren Formen 32 und 33 möglich. Daß eine Reaktion zwischen 1 und COT eintritt, hatte bereits C.D.NENITZESCU (9) erwähnt; eine Produktanalyse war allerdings nicht durchgeführt worden.

Ließ man Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit COT in Dioxan bei Raumtemperatur stehen, so hatte die Lösung nach 11 Tagen eine orange Farbe angenommen. Es konnten 90% eines orangen Produktes gewonnen werden, das im IR-Spektrum eine doppelte NH-Bande bei 3300 bzw. 3350/cm, dagegen nur eine Carbonylschwingung bei 1700/cm aufwies. Die Analyse entsprach einem 1 : 1-Addukt aus Cyclooctatetraen und Bis-methoxycarbonyl-tetrazin minus N_2. Die Frage, ob 32 oder 33 reagiert hatte, konnte durch das NMR-Spektrum entschieden werden: sechs olefinische Protonen als Multipletts von 1.12-2.48 und 3.53-4.35 τ standen nur einem tertiären Proton (Singulett) bei 5.97 τ gegenüber. Diese Daten stehen mit Strukturvorschlag 34 im Einklang. Die Singuletts des NH-Protons und der Estergruppen lagen bei 1.20, 6.08 und 6.15 τ.

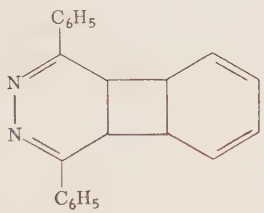


34

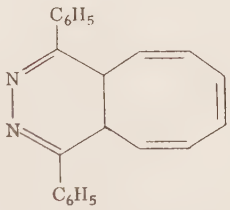
Ein Versuch, 34 mit Chloranil zum Diazabenzocyclooctatetraen zu oxydieren, dessen thermische und photochemische Reaktionen von Interesse wären, schlug bislang noch fehl. Auch nach sechsstündigem Rückflußkochen von 34 mit Chloranil in Essigester konnte letzteres in 80proz. Ausbeute zurückgewonnen werden.

Setzte man Diphenyltetrazin 2 mit Cyclooctatetraen um, so bedurfte es schon des Erhitzens, damit, erkennbar an der Stickstoffentwicklung, Reaktion eintrat. Nach neun Tagen bei 100° in Dioxan war die Lösung dunkelbraun. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung gestaltete sich recht schwierig, da COT unter den angewandten Bedingungen dimerisiert. Aus dem resultierenden Öl konnten nur 29% 3.6-Diphenylpyridazin 18b isoliert werden, identifiziert durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt.

Für die Deutung des Reaktionsablaufs ergeben sich prinzipiell zwei Möglichkeiten, zwischen denen vorerst noch nicht entschieden werden kann: 33 reagiert mit Diphenyltetrazin, das Addukt 35 erleidet einen Retro-DIELS-ALDER-Zerfall zu 18b und Benzol bzw. durch Reaktion von 2 mit 32 bildet sich 36, das nach Valenzisomerisierung zu 35 wiederum zu 18b und Benzol spaltet.



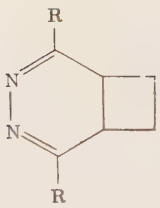
35



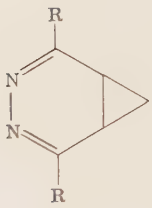
36

D. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen
(Cyclobuten- und Cyclopropen-Derivate)

Cyclobuten- und Cyclopropen-Abkömmlinge weisen verglichen mit den in Abschnitt C diskutierten Dienophilen erhöhte Winkelspannung auf; sie sollten sich durch extreme Reaktionsfreudigkeit bei den Cycloadditionen mit Tetrazinen auszeichnen. Die Umsetzungen mit Vierring- und Dreiring-Olefinen gewinnen zusätzlich an Interesse, weil sie Diaza-bicyclo-(4.2.0)-octadiene 37 bzw. Diaza-bicyclo-(4.1.0)-heptadiene 38 leicht zugänglich machen sollten, deren Valenzisomerisierung zur Zeit eingehend untersucht werden. 37 und 38 sind nur durch vielstufige Synthesewege zugänglich.



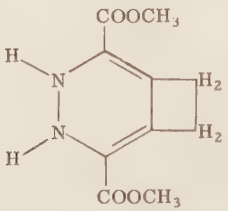
37



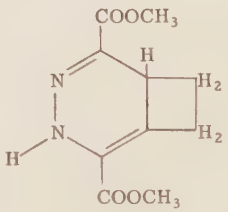
38

I. Reaktionen mit halogen- und alkyl-substituierten Cycloolefinen

C.D.NENITZESCU und Mitarbeiter (9) hatten bereits beim Umsetzen von Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit Cyclobuten ein Addukt vom Schmelzpunkt 187° isoliert (87proz. Ausbeute), das im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3360/cm aufwies und dem sie deshalb die Struktur eines 1.2-Dihydropyridazins 39 zuordneten. Bei der Zugabe von 1 mit Cyclobuten trat bei Raumtemperatur unter N_2-Freisetzung sofort Entfärbung ein, man isolierte in 59proz. Ausbeute ein Produkt, dessen IR-Spektrum identisch mit dem in Lit. (9) beschriebenen war; der Schmelzpunkt der analysenreinen Kristalle lag mit 173-175° jedoch etwas tiefer. Obwohl im Massenspektrum der zu erwartende Molekülpeak bei m/e 224 auftauchte, wurde das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht (Chloroform) mit 445 doppelt so hoch gefunden.



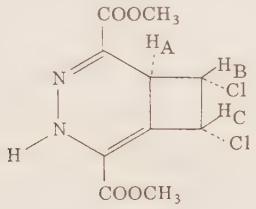
39



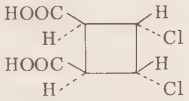
40

Das NMR-Spektrum zeigte, daß eine 1.3-Wasserstoff-Wanderung zu 40 stattgefunden haben muß. Die Esterprotonen erschienen als zwei Singuletts bei 6.14 und 6.32 τ. Das NH-Proton bei 2.72 τ (Singulett) verschwand auf Zusatz von Trifluoressigsäure. Das tertiäre Proton und die vier Methylenprotonen bildeten je ein Multiplett von 6.42-6.73 τ bzw. von 7.35-8.57 τ.

Die Umsetzung des cis-3.4-Dichlor-cyclobutens mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 war erst nach 15minütigem Rückflußkochen in Dioxan vollständig. Die geringere Dienophilaktivität im Vergleich zum Cyclobuten ist wohl auf den induktiven elektronenanziehenden Effekt der Halogenatome zurückzuführen. Nach Umlösen des Rohprodukts aus Benzol wurden 78% beige Kristalle erhalten, die im IR-Spektrum je zwei NH-Banden und Carbonylschwingungen (3325, 3275 bzw. 1740 und 1710/cm) aufwiesen.



41



42

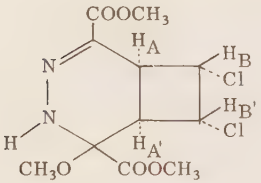
Das NMR-Spektrum ist mit dem Strukturvorschlag 41 in Einklang: ein NH-Proton bei 1.45 τ (Singulett), drei Protonen als Dubletts von Dubletts bei 4.45, 5.29 und 6.00 τ. wobei zwei Linien der letzten Signalgruppe unter die Estersinguletts bei 6.07 und 6.12 τ (insgesamt 6 Protonen) fallen. Das bei höchstem Feld liegende Proton läßt sich dem tertiären Proton H_A zuordnen, beim Cyclobutenaddukt 40 liegt es infolge der geringeren Abschirmung bei etwas höherem Feld. Die Protonen H_B (5.29 τ) und H_C (4.45 τ) liegen im Bereich der entsprechenden Protonen im cis-3.4-Dichlor-cyclobuten (4.86 τ). Die rechnerische Auswertung ergab die Kopplungskonstanten J_{AB} = 5.0 Hz, J_{BC} = 6.6 Hz und J_{AC} = 2.2 Hz. Die erhaltenen Parameter stehen im Einklang mit den am Cyclobutan-Derivat 42 gefundenen (24); auch hier ist die Kopplung der vicinalen cis-ständigen Protonen etwas größer als die der trans-ständigen.

Der Konstitutionsvorschlag 41 ist entsprechend der endo-Regel von K. ALDER und G. STEIN (25) zu erwarten.

Leider stabilisierte sich das 1.2-Dihydropyridazin-System durch H-Verschiebung. Eine Untersuchung von Valenztautomerie-Vorgängen wird dadurch ebenso vereitelt wie die geplante Enthalogenierung zum Diaza-bicyclo-(4.2.0)-octatrien-System.

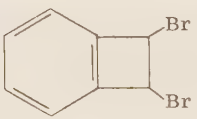
Löste man das Rohprodukt aus dem Reaktionsansatz des cis-3.4-Dichlor-cyclobutens mit 1 aus Methanol um, so erhielt man in 71proz. Ausbeute die Additionsver-

bindung 43, die im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3300/cm und zwei Carbonylschwingungen bei 1740 bzw. 1710/cm aufwies. Die drei Singuletts im NMR-Spektrum mit je drei Protonen bei 6.10, 6.13 und 6.82 τ werden den Estergruppen und der Methoxylgruppe zugeordnet; dem NH-Proton kommt das Singulett bei 2.07 τ den beiden tertiären Protonen H_A und $H_{A'}$ das Multiplett von 6.30-6.58 τ und den beiden Protonen H_B und $H_{B'}$ das Multiplett von 5.52-5.80 τ zu. Da es sich nicht um ein reines A_2B_2-System handelt, ist die Aufspaltung sehr kompliziert.



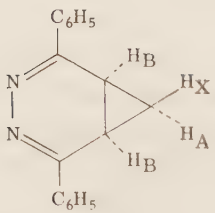
43

Eine Umsetzung des aus Dibrom-benzocyclobuten 44 und aktivierten Zinkstaub in situ dargestellten Benzocyclobutadiens 45 mit Diphenyltetrazin 2 scheiterte daran, daß 2 unter den Reaktionsbedingungen reduziert wurde; 3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-

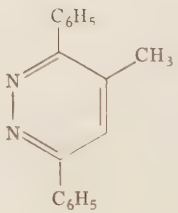


44

45



46



47

tetrazin konnte in 85proz. Ausbeute isoliert werden.

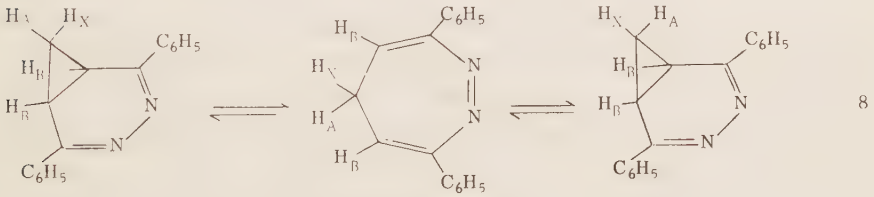
Unter den Cyclopropen-Derivaten ist der Grundkörper, Cyclopropen selbst, am einfachsten zugänglich. Das von G. MAIER (26) beschriebene 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradien 46 sollte unmittelbar aus der Umsetzung des Cyclopropens mit Diphenyltetrazin 2 hervorgehen. Die bicyclische Struktur von 46 war durch NMR-spektroskopische Daten gesichert worden (AB_2X-System: ν_A = 7.91, ν_B = 7.38, ν_X = 9.77;

J_{AB} = 9.0 Hz, J_{AX} = 3.5 Hz, J_{BX} = 4.8 Hz). Ließ man überschüssiges Cyclopropen in Chloroform mit Diphenyltetrazin 2 reagieren, so trat bei Raumtemperatur Gasentwicklung ein. Die Aufarbeitung der gelben Lösung ergab 46 in 62proz. Ausbeute, identisch mit dem von G. MAIER synthetisierten Produkt (IR-, UV- und NMR-Vergleich). Diese einfache Eintopf-Synthese ebnet den Weg zur interessanten Klasse der Diazanorcaradiene.

Die sehr thermostabile Verbindung 46 (Zersetzungspunkt 198°) ist dagegen sehr säurelabil (27). Leitete man das mittels verdünnter Schwefelsäure gereinigte Cyclopropen solange durch die Lösung des Diphenyltetrazins 2, bis Entfärbung eingetreten war und zog die flüchtigen Bestandteile ab, so zeigte das IR-Spektrum des Rohproduktes (90%), daß das gewünschte Addukt 46 gebildet worden war. Schon nach dem Umlösen aus Essigester konnte nur noch das isomere 4-Methyl-3.6-diphenyl-pyridazin 47 in 84proz. Ausbeute isoliert werden. Mitgerissene Säurespuren dürften die Umlagerung beim Erhitzen bewirkt haben.

Von Interesse ist das thermische Verhalten von 46. Stellt sich bei höheren Temperaturen ein Valenztautomerie-Gleichgewicht (Gleichung 8) ein?

Nach M.A. BATTISTE und T.J. BARTON (28) soll bei 180° das Gleichgewicht 8 völlig auf Seiten des Diaza-cycloheptatriens 48 liegen.

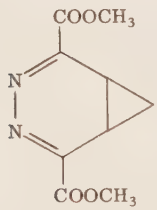


46a 48 46b 8

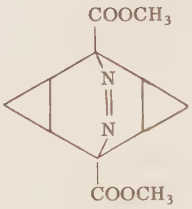
G. MAIER und Mitarbeiter (15,29) konnten jedoch in einer gründlichen Studie, auch an Hand von 1.6- und 7-substituierten Diazanorcaradienen, wahrscheinlich machen, daß obiges Gleichgewicht durchlaufen wird. Die bicyclischen Verbindungen 46 sind dabei im Gleichgewicht so bevorzugt, daß 48 mit den spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden kann. Bei 190° erscheint im NMR-Spektrum eine breite Bande in der Mitte zwischen den beiden verschwundenen Protonen H_A und H_X, es handelt sich um

ein Gemisch von 46a und 46b. Die Reversibilität des Gleichgewichtes wird nur dadurch gestört, daß sich bei diesen Temperaturen die thermische Isomerisierung zum 4-Methyl-3.6-diphenyl-pyridazin 47 bemerkbar macht.

Die Umsetzung des Cyclopropens mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 verlief nicht so glatt. Leitete man das Dienophil durch die Lösung des Tetrazins, so trat zwar Entfärbung ein, aus der gelben Reaktionsmischung konnte jedoch das gewünschte Diazanorcaradien 49 nicht isoliert werden. Nachdem, wie schon früher erwähnt wurde, die Methanol-Anlagerungsverbindungen zuweilen sehr gut kristallisieren, wurde die Umsetzung in Methanol vorgenommen. Auch dieser Weg führte zu keinem analysierbaren Produkt.



49



50

51

Kondensierte man einen Cyclopropen-Überschuß mittels flüssigem Stickstoff in eine Falle und gab das Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 in kleinen Portionen zu, so trat nach Erwärmen auf Raumtemperatur Reaktion ein. Die Aufarbeitung ergab farblose Nadeln (80%), die im IR-Spektrum eine starke Ester-Absorption bei 1730/cm zeigten. Auf Grund der Elementaranalyse errechnete sich eine Verbindung der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_4$, formal ein 2 : 1-Addukt des Cyclopropens an Bis-methoxycarbonyl-tetrazin unter Verlust von Stickstoff. Abb. 2 zeigt einen Teil des NMR-Spektrums. Die sechs Esterprotonen bildeten ein Singulett bei 5.92 τ. Das Integral des Vierlinien-Signals bei 7.99 τ entspricht vier Protonen, zwei Protonen erschienen als Vierlinien-Spektrum um 9.37 τ; zwei Protonen bildeten ein Multiplett von 9,65-9.95 τ. Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen somit die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_4$.

Die Bildung dieses Produkts läßt sich als Folge von zwei DIELS-ALDER-Reaktionsschritten verstehen. Der erste Schritt zum 1 : 1-Addukt 49 ist vorgezeichnet; 49 enthält jedoch noch ein Hetero-Dien-System, das ein weiteres Molekül Cyclopropen zu 50 aufnehmen kann. Das NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts stimmt mit dem Strukturvor-

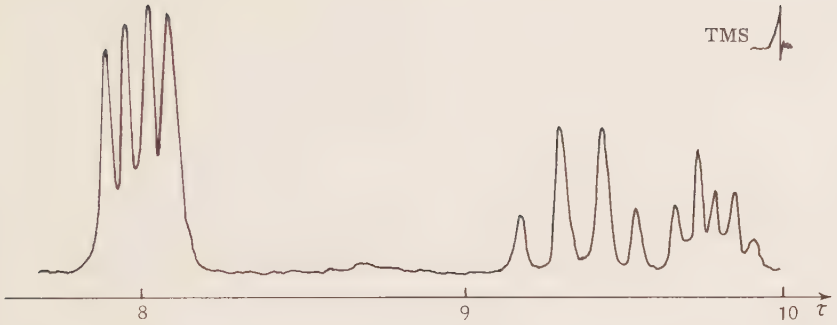


Abb. 2 Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 50 in $CDCl_3$
(TMS als externer Standard)

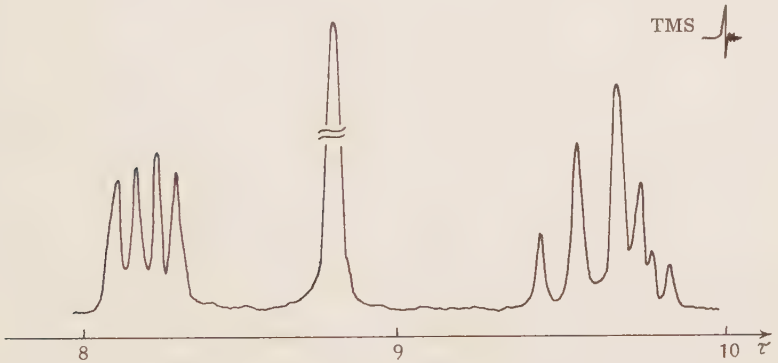
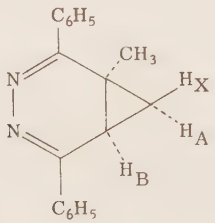


Abb. 3 Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 56 in $CDCl_3$
(TMS als externer Standard)

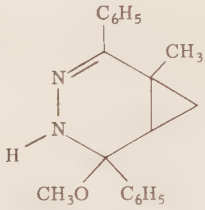
schlag 50 überein. Dieser wird weiterhin durch das UV-Spektrum (Dioxan) gestützt; außer dem n-π^*-Übergang des Azochromophors (ε_{370} = 88, ε_{357} = 42 (sh) und ε_{333} = 22) waren keine charakteristischen Absorptionsbanden zu beobachten. Das strukturell ähnlich gebaute 2.3-Diazabicyclo-(2.2.2)-octen-2 51 (30) zeigte in Isooctan weitgehend identisches Absorptionsverhalten (ε_{378} = 187, ε_{365} = 92, ε_{342} = 20). In Alkohol geht die Feinstruktur verloren und die Extinktion nimmt ab.

Diphenyltetrazin 2 reagierte bei Raumtemperatur auch glatt mit 1-Methylcyclopropen.

Aus der Reaktionslösung konnten die gelben Kristalle des gewünschten Adduktes 52 in 99proz. Ausbeute isoliert werden.



52



53

Die Struktur des 2.5-Diphenyl-1-methyl-3.4-diaza-norcaradiens 52 ergab sich aus den NMR- (Abb. 4) und UV-Spektren.

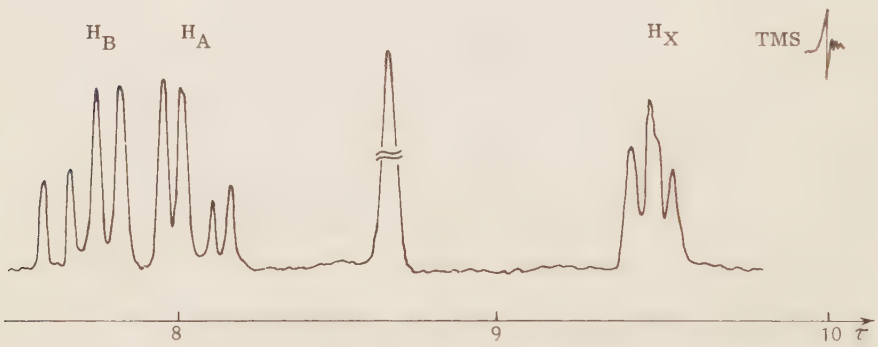


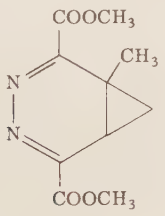
Abb. 4 Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 52 in $CDCl_3$ (TMS als externer Standard)

Die 10 aromatischen Protonen bildeten ein Multiplett von 1.75-2.68 τ, die Methylgruppe trat als Singulett bei 8.66 τ auf. Der X-Teil des ABX-Systems erschien bei 9.47 τ, der A-Teil bei 8.06 τ und der B-Teil bei 7.70 τ. Die rechnerische Auswertung des AB-Systems ergab die Kopplungskonstanten J_{AB} 9.2 Hz, J_{AX} = 3.3 Hz und J_{BX} = 4.7 Hz. Vergleicht man diese Werte mit den entsprechenden des 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradiens 46 (Seite 25), so sieht man die ausgezeichnete Übereinstimmung.

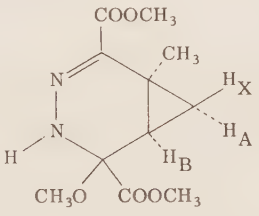
Die UV-Spektren der Verbindungen 46 und 52 in Dioxan ließen den gleichen Chromophor erkennen; 52 wies verglichen mit 46 eine schwach hypsochrome Verschiebung bei geringer Extinktionsminderung auf, die der sterischen Wechselwirkung der tertiären Methylgruppe mit dem Phenylrest zugeschrieben werden kann (46: ε_{318} = 18300, ε_{249} = 8100 (sh); 52: ε_{308} = 16600, ε_{250} = 7700 (sh), siehe Abbildung 6).

Arbeitete man nach Reaktion des 1-Methylcyclopropens mit Diphenyltetrazin 2 die gelbe Lösung mit Methanol auf, so konnten in 99proz. Ausbeute farblose Nadeln isoliert werden, die im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3300/cm aufwiesen. Die Elementaranalyse bestätigte den Verdacht, daß es sich um ein Methanoladdukt von 52 handelte. Das NMR-Spektrum der Verbindung 53 glich weitgehend dem des Diazanorcaradiens 52. Man beobachtete zehn aromatische Protonen und das NH-Proton als Multiplett von 1.67-2.87 τ, eine Methoxylgruppe als Singulett bei 6.53 τ, eine Methylgruppe als Singulett bei 8.62 τ, sowie das ABX-Spektrum (AB-Teil als 8-Linienspektrum von 7.50-8.20 $\tau \mathrel{\hat{=}}$ 2 Protonen, X-Teil von 9.28-9.53 $\tau \mathrel{\hat{=}}$ 1 Proton). Die geringe Löslichkeit der Verbindung in den üblichen Lösungsmitteln vereitelte die Ermittlung der genauen Kopplungskonstanten. Für die Anlagerung des Methanols an das Diazanorcaradien 52 stehen zwei CN-Doppelbindungen zur Verfügung. Es ist aus sterischen Überlegungen naheliegend, daß die Addition des Methanols an die der Methylgruppe ferneren Doppelbindung erfolgt. Die fast identische Lage der Methyl-Signale in den NMR-Spektren der Addukte 52 und 53 führt zum selben Schluß.

Bei der Umsetzung des Bis-methoxycarbonyl-tetrazins 1 mit 1-Methylcyclopropen begegnete man den gleichen Schwierigkeiten wie bei Verwendung von Cyclopropen. Auch hier gelang es nicht, das gewünschte 1:1-Addukt 54 in reiner Form zu isolieren.



54



55

Arbeitete man die gelbe Reaktionslösung mit Methanol auf, so konnte hier wenigstens das Alkoholaddukt 55 in 78proz. Ausbeute gefaßt und dadurch der indirekte Nachweis

für das intermediäre Auftreten von 54 geführt werden. Wiederum wird wie bei 53 die Methanol-Addition an die der Methylgruppe fernere CN-Doppelbindung formuliert.

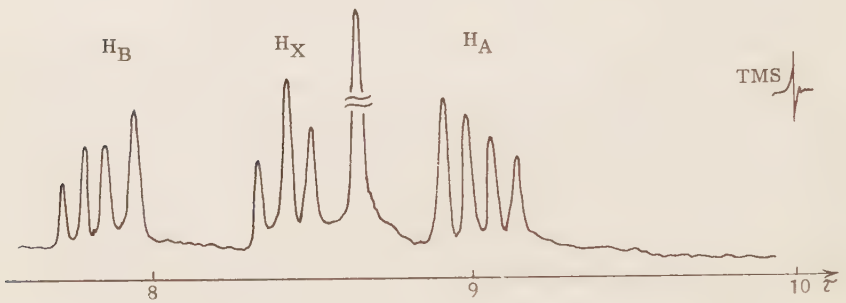
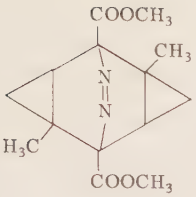


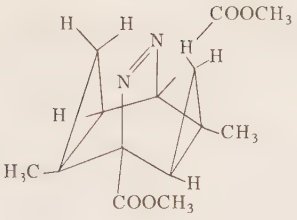
Abb. 5 Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum von 55 in $CDCl_3$ (TMS als externer Standard)

Das NMR-Spektrum (Abb. 5) zeigte das NH-Proton als Singulett bei 2.66 τ, die sechs Esterprotonen als zwei Singuletts bei 6.10 bzw. 6.12 τ, die Methoxylgruppe als Singulett bei 6.78 τ und die Methylgruppe als Singulett bei 8.63 τ. Die Cyclopropanprotonen bildeten zwei Dubletts von Dubletts bei 7.83 bzw. 9.03 τ (je 1 Proton) und ein Signal bei 8.42 τ (1 Proton), bestehend aus drei Linien. Nachdem die Kopplungskonstante der cis-ständigen Protonen H_A und H_B (J_{AB} 8.8 Hz) die größte sein dürfte und sie in den beiden Vierliniensignalen auftritt, werden ihnen die Protonen H_A und H_B zugeordnet. Aus Analogiegründen wird das Proton H_A bei höherem Feld erwartet. Die Kopplungskonstanten J_{AX} und J_{BX} wurden mit je 4.8 Hz gefunden, so daß das Proton H_X ein Signal mit drei Linien bildet.

Setzte man, wie schon beim Cyclopropen beschrieben, das Bis-methoxycarbonyltetrazin 1 mit einem Überschuß an 1-Methylcyclopropen um, so konnte wie sich aus den Werten der Elementaranalyse ergab auch hier ein Bisaddukt in 79proz. Ausbeute isoliert werden. Die Konstitution des Adduktes 56 folgte in Analogie zu 50 aus dem NMR-Spektrum (Abb. 3).



56



56a

Die 6 Esterprotonen bildeten ein Singulett bei 6.00 τ, d.h. die Verbindung muß symmetrisch gebaut sein. Die Methylgruppen (8.77 τ, Singulett, 6 Protonen) müssen damit wie in 56 angegeben angeordnet sein. Das Integral des Vierliniensignales bei 8.19 τ entsprach zwei Protonen. Durch die gute Übereinstimmung sowohl in der Lage, als auch in der Gestalt dieser Signale von 50 und 56 kann die Zuordnung getroffen werden. Es muß sich um die zwei tertiären Cyclopropanprotonen handeln. Die anderen vier Cyclopropanprotonen (9.39-9.87 τ) bildeten ein Multiplett. Wie aus der Abb. 3 zu sehen ist, haben sich die beim Bisaddukt 50 des Cyclopropens (Abb. 2) getrennten Signale hier überlagert. Auch das UV-Spektrum des Bisadduktes 56 in Dioxan entsprach völlig dem von 50 ($\varepsilon_{368} = 68$, $\varepsilon_{357} = 38$ (sh), $\varepsilon_{332} = 21$); der n- π^*-Übergang weist bei schwach hypsochromer Verschiebung geringere Intensität auf.

Durch Hydrierversuche sollte die Konstitution 56 weiter gesichert werden. Palladiummohr (in Essigester) als Katalysator erwies sich als wirkungslos, hingegen wurde mit Platindioxyd im gleichen Solvens ein Äquivalent Wasserstoff aufgenommen. Das in 88proz. Ausbeute isolierte Addukt erwies sich auf Grund des IR-Spektrums als die eingesetzte Verbindung 56. Nimmt man für die Folge von zwei Sechsring-Cycloadditionen jeweils die Gültigkeit der endo-Regel nach G. ALDER und K. STEIN (25) an, so sollte 56 die Konfiguration 56a besitzen (entsprechend 50 ohne CH_3-Funktionen). In 56a setzen die Methylenprotonen der Cyclopropanringe einer Koordinationserhöhung an der Azofunktion bei Aufnahme des Wasserstoffs erheblichen Widerstand entgegen. Die offensichtlich leichte Dehydrierung der aus 56a durch H_2-Aufnahme gebildeten Hydrazoverbindung findet ihre Erklärung im Nachlassen der sterischen Spannung.
Die beiden Bisaddukte 50 und 56 sind die ersten Beispiele dafür, daß das cyclische cisoide Azinsystem zu DIELS-ALDER-Reaktionen befähigt ist.

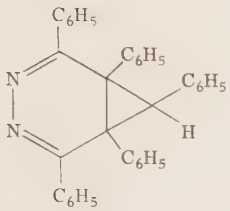
Versuchte man das 1 : 1-Addukt 9 des Tetramethyläthylens an das Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit 1-Methylcyclopropen umzusetzen, so konnte die eingesetzte Verbindung nach einstündiger Reaktionszeit (20°) in 80proz. Ausbeute zurückgewonnen werden; vermutlich schirmen die vier Methylgruppen das Diensystem in 9 weitgehend ab. Da sich in der Regel die 1.2-Dihydro-pyridazine in die entsprechenden 1.4-Dihydro-tautomeren umlagern, ist es sehr schwierig, weitere Modellverbindungen für Cycloadditionen an cisoide Azinsysteme zu finden.

II. Reaktionen des Diphenyltetrazins 2 mit 1.2.3-Triphenylcyclopropen

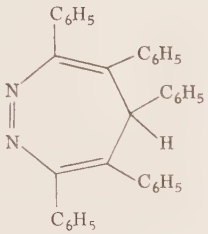
Die Neigung der aus Cyclobuten und Cyclopropenen erhaltenen Produkte zu 1.3-H-Verschiebungen und Folge-Cycloadditionen legte den Gedanken nahe, durch geeignete Substitution der Cycloolefin-Doppelbindung die unerwünschten Nebenreaktionen zu unterbinden. Das einfach zugängliche 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen bot sich hier für Umsetzungen an.

Das symmetrische Triphenylcyclopropen setzte sich mit Diphenyltetrazin 2 bei Raumtemperatur nicht um. Die beiden sperrigen Phenylsubstituenten an der Doppelbindung erschweren offensichtlich die Cycloaddition stark. Auch nach 24stündigem Rückflußkochen der Komponenten in Dioxan war noch kein vollständiger Umsatz erzielt. Arbeitete man das Reaktionsgemisch auf, so konnte eine gelbe und eine farblose Substanz isoliert werden, die im IR-Spektrum weder als KBr-Preßling noch in Chloroformlösung eine NH-Bande zeigten. Die Elementaranalyse und das Molekulargewicht wiesen beide Verbindungen als Isomere der Zusammensetzung $C_{35}H_{26}N_2$ aus, es handelte sich um 1 : 1-Addukte, die Stickstoff abgespalten haben. Setzte man das Dien und das Dienophil in siedendem Chloroform um, so konnte nach 5 Wochen das gelbe Isomere in 95proz. Ausbeute isoliert werden; die farblose Verbindung $C_{35}H_{26}N_2$ ließ sich am besten darstellen (93%), wenn man die beiden Ausgangsverbindungen 18 Tage in Dioxan unter Rückfluß kochte. Das gelbe Isomere wandelte sich nach 5wöchigem Rückflußkochen in Dioxan in das farblose Isomere (60%) um, ist also ein echtes Zwischenprodukt. Es liegt nahe, in Analogie zur Bildung des gelben 46 aus 2 und Cyclopropen dem primär entstehenden gelben Isomeren $C_{35}H_{26}N_2$ die Konstitution eines 1.2.5.6.7-Pentaphenyl-3.4-diaza-norcaradiens 57 zuzuweisen. Das NMR-Spektrum zeigte neben dem Multiplett (1.95-3.55 τ) der 25 aromatischen Protonen ein

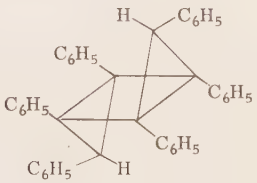
Singulett bei 4.98 τ (1 Proton). Für ein Cyclopropanproton sollte man eigentlich ein Signal bei höherem Feld erwarten.



57



58



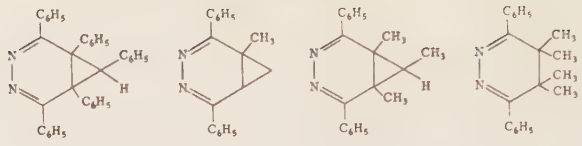
59

Das Molekülmodell läßt es möglich erscheinen, daß bei koplanarer Lage des Diphenylazin-Chromophors die drei Phenylreste am Cyclopropanring praktisch rotationseingeschränkt sind. Das Cyclopropyl-Proton liegt dabei in der Ebene der drei fixierten Benzolkerne und würde durch deren Anisotropiephänomen stark nach tieferem Feld verschoben. Im Photodimeren 59 (31) des Triphenyl-cyclopropens in welchem die Phenylreste ebenfalls stark rotationseingeschränkt sein dürften, erscheint das Cyclopropyl-Proton bei 4.90 τ.

Die sterische Anordnung der Phenylgruppe in 7-Stellung kann nicht festgelegt werden. Legt man für den DIELS-ALDER-Schritt die Gültigkeit der endo-Regel zugrunde, so sollten alle Phenylgruppen am Cyclopropanring cis-ständig angeordnet sein; das einzelne Proton käme über den heterocyclischen Sechsring zu liegen.

Das NMR-Spektrum des farblosen Isomeren zeigte gleichfalls 25 aromatische Protonen als Multiplett von 2.20-3.20 und ein Singulett bei 4.15 τ (1 Proton). Diese Lage ist für das Proton im 1.2.5.6.7-Pentaphenyl-3.4-diaza-cyclohepta-1.3.5-trien +) 58 vernünftig, im strukturell ähnlichen Heptaphenyl-cycloheptatrien 60 erschien es bei 4.60 τ.

+) Diese Nomenklatur an Stelle von 5-H-3.4.5.6.7-Pentaphenyl-1.2-diazepin wurde aus rein didaktischen Gründen gewählt, weil dadurch ein direkter Vergleich mit dem valenztautomeren Diaza-norcaradien möglich ist.



57 52 61 62

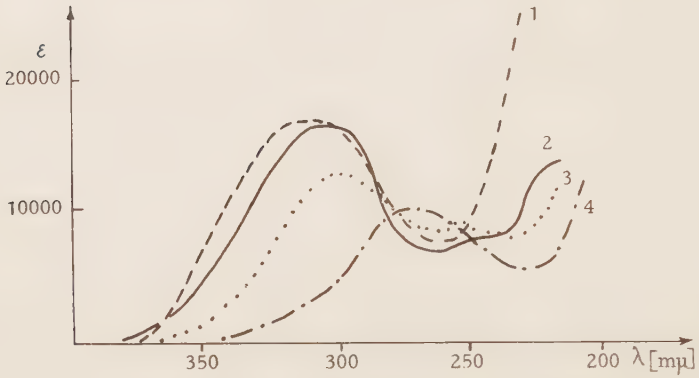
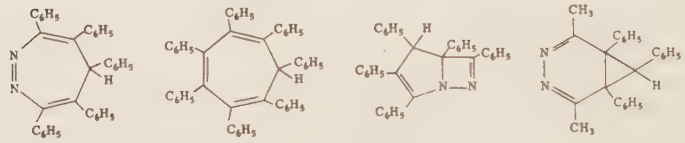


Abb. 6 UV-Spektren der Addukte 57 (Kurve 1), 52 (Kurve 2), 61 (Kurve 3) und 62 (Kurve 4) in Dioxan



58 60 63 64

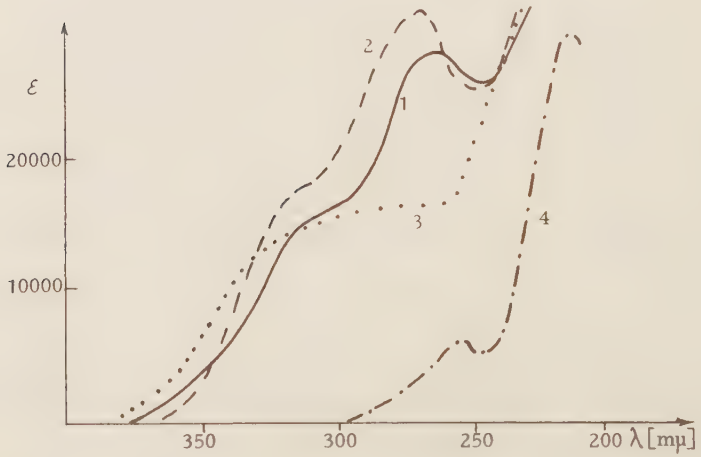


Abb. 7 UV-Spektren der Addukte 58 (Kurve 1), 60 (Kurve 2), 63 (Kurve 3) und 64 (Kurve 4) in Dioxan

Das UV-Spektrum des gelben Isomeren 57 zeigte ein Maximum bei 314 mμ (ε ~ 16500). Der Habitus des Spektrums entsprach dem des 2.5-Diphenyl-1-methyl-3.4-diaza-norcaradiens 52 weitgehend, wie aus Abb. 6 zu sehen ist. Die stärkere Absorption von 57 unterhalb 250 mμ dürfte auf die zusätzlichen Phenylsubstituenten zurückzuführen sein.

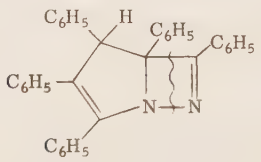
Für das farblose Isomere 58 war schon für das NMR-Spektrum als Vergleich das Heptaphenyl-cycloheptatrien 60 herangezogen worden. Auch die UV-Spektren dieser beiden Verbindungen 58 und 60 weisen einen sehr ähnlichen Chromophor auf (Abb. 7) und stützen somit den Konstitutionsvorschlag 58. Das Vorliegen eines von 58 abgeleiteten H-Verschiebungsproduktes (IR: keine NH-Absorption) kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

Die Massenspektren der beiden Isomeren $C_{35}H_{26}N_2$ waren völlig identisch, können also nicht zur Strukturzuweisung herangezogen werden. Die Verbindungen besitzen erst bei 260° einen genügenden Dampfdruck; bei dieser Temperatur tritt natürlich bereits die Umwandlung des gelben in das farblose Isomere ein. Neben dem Massenpeak für 57 und 58 traten noch starke Signale bei M-N_2, M-C_6H_5, M-C_6H_5CN und M-2 C_6H_5CN (Dienophil) auf. Die weiteren Peaks stellten Zerfallsprodukte des Triphenyl-cyclopropens dar.

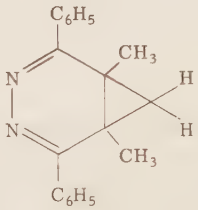
M.A.BATTISTE und T.J.BARTON (28) konnten, wie in einer vorläufigen Veröffentlichung mitgeteilt, die von mir erhaltenen experimentellen Fakten bestätigen, übten jedoch an der Konstitutionszuordnung für das gelbe und farblose Isomere (57 bzw. 58) Kritik. Sie weisen den beiden Verbindungen die Strukturen 58 und 63 zu. Ihr gewichtigstes Argument ist, daß das Proton in 57 bei 4.98 τ kein "Cyclopropyl-Proton" sein kann. Dieses Argument verliert an Beweiskraft, wenn man die Modellverbindung 59 in die Diskussion einbezieht; auch in 59 erscheint das Cyclopropyl-Proton, offensichtlich unter dem Einfluß der Phenylreste bei tieferem Feld.

Das gelbe Isomere zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei 1550/cm, die laut BATTISTE (28) charakteristisch für eine cis-verknüpfte Azogruppe (32) sein soll. Auch dieses Argument ist nicht stichhaltig; 2.5-Diphenyl-3.4-diazanorcaradien 46 und das 2.5-Diphenyl-1-methyl-3.4-diazanorcaradien 52 mit gesicherter Struktur weisen beide in diesem Bereich (1545/cm) eine Absorptionsbande vergleichbarer Intensität auf; sie soll nach G.MAIER (33) durch die C=N-Valenzschwingung der phenylsubstituierten cyclischen Azingruppierung verursacht werden. Wie wenig Aussagekraft das IR-Spek-

trum besitzt, konnte für das gelbe Isomere gezeigt werden: beim Umkristallisieren traten zwei verschiedene Kristallmodifikationen auf, gelbe Nadeln bzw. gelbe Säulen, die im IR-Spektrum (KBr-Preßling) nicht übereinstimmten, während die NMR- und UV-Spektren (Lösungsmittelspektren!) identisch waren. Nur die gelben Nadeln wiesen im IR-Spektrum (KBr-Preßling) die Bande bei 1550/cm auf. Auch G. MAIER (27) hatte die Bildung verschiedener Kristallstrukturen schon beim 2.5-Diphenyl-1.6-dimethyl-3.4-diazanorcaradien 65 beschrieben.



63



65

Auf die Thermolyse der beiden Isomeren 57 und 58 soll erst später eingegangen werden. Soviel sei aber schon jetzt gesagt, daß die Bildung von Benzonitril und Tetraphenylpyrrol (Spaltung in 63 durch Schlangenlinie angedeutet), die gleichfalls von M. A. BATTISTE (28) als Argument gewertet wurde, keinerlei Hinweis auf die Struktur gibt.

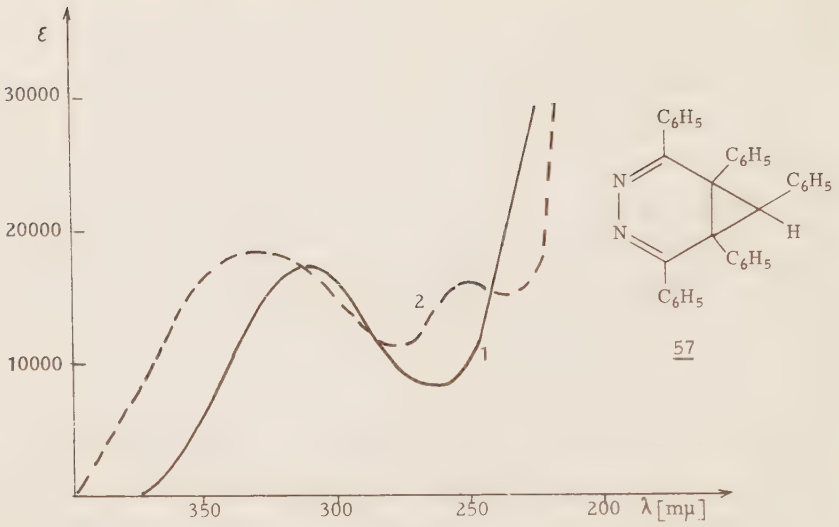
Die gute Übereinstimmung des UV-Spektrums des gelben Isomeren 57 mit dem der Modellverbindung 52 hält M. A. BATTISTE (28) für zufällig. Nach G. MAIER (27) verschieben zwei Methylgruppen in 1.6-Position des Diazanorcaradiens 46 (Übergang zu 65) die Absorptionsbande von 46 hypsochrom (ε_{290} · 11700); Phenylgruppen sollten den gleichen Effekt zeigen. Damit steht in Einklang, daß das 1 : 1-Addukt des Tetramethyläthylens an Diphenyltetrazin 2, das 3.6-Diphenyl-4.4.5.5-tetramethyl-4.5-dihydropyridazin 62 (12), noch kürzerwellig absorbiert (Abb. 6); der Habitus des 1.4-Diphenyldiazin-Systems bleibt jedoch erhalten. Führt man in das Diazanorcaradien 65 jedoch eine weitere Methylgruppe in 7-Stellung (34) ein, so wandert die längstwellige Absorptionsbande wieder um etwa 10 mμ nach längeren Wellen; für die Einführung eines Phenylrestes in diese Position ist sogar noch eine stärkere bathochrome Verschiebung zu erwarten.

Recht charakteristisch ist der reversible Wandel der UV-Spektren beim Übergang zum sauren Milieu. Bei Zusatz von Säure verschiebt sich das Maximum von 57 um ca. 20 mμ zu größeren Wellenlängen unter gleichzeitiger leichter Extinktionserhöhung (Abb. 8). Dies soll nach M.A.BATTISTE (28) ein Charakteristikum für einen Azochromophor sein. Verbindung 61 (34) mit eindeutig gesicherter Diazanorcaradien-Struktur (NMR-Spektrum, Quartett bei 8.30 τ für ein Proton) zeigt, wie Abb. 9 lehrt das gleiche Phänomen. Gelbes Isomeres 57 und 61 benehmen sich somit gleichartig. In basischer Lösung ist die Verschiebung reversibel. Die gleiche Bandenverschiebung bei Säurezusatz beobachtet man auch bei 62; offensichtlich handelt es sich um ein Charakteristikum der phenylsubstituierten cisoiden Azin-Gruppierung.

Die Lösung des farblosen Isomeren in Methanol färbte sich auf Zugabe von methanolischer Salzsäure gelb, im Spektrum beobachtet man erhöhte Extinktion nur im langwelligen Bereich; auf Zusatz von Methanolat kehrt das ursprüngliche Spektrum zurück. Die verblüffende Übereinstimmung des Spektrums des farblosen Isomeren mit dem der Modellverbindung 60 legt die Annahme des gleichen Chromophors für beide Verbindungen, d.h. die Siebenring-Struktur nahe. Für die von BATTISTE für das farblose Isomere vorgeschlagene Konstitution 63 würde man den wesentlich kürzerwelligen cis-Stilben-Chromophor erwarten.

Nach den Selektionsregeln von WOODWARD-HOFFMANN (35) verläuft die thermische Umwandlung Butadien $\longrightarrow$ Cyclobuten conrotatorisch, die photochemische dagegen disrotatorisch. An cyclischen Dienen ist aus sterischen Gründen prinzipiell die disrotatorische photochemische Valenzisomerisierung die Regel. Die thermisch leicht mögliche Umwandlung gelbes $\longrightarrow$ farbloses Isomeres wird von BATTISTE durch die Formelgleichung 58 $\longrightarrow$ 63 beschrieben und würde damit der WOODWARD-HOFFMANN-Regel widersprechen. Obwohl prinzipiell, besonders bei Heterodienen, Ausnahmen von den Selektionsregeln möglich sind, sollte man solche eindeutig belegen; dies ist im vorliegenden Fall noch nicht geschehen.

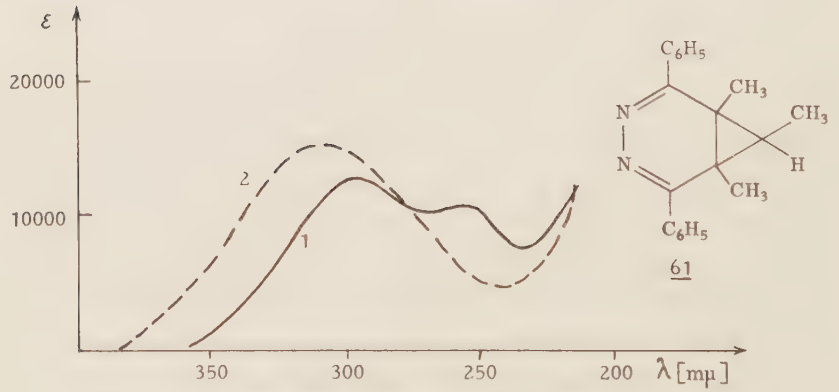
B.SCHRÖDER (36) konnte in der Zwischenzeit zeigen, daß unter dem Einfluß von UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner) das gelbe Isomere in das farblose übergeht; letzteres setzt sich unter den gleichen Bedingungen mit einer neuen Verbindung ins Gleichgewicht. Die analytischen Daten weisen diese als ein Photoisomeres aus.



57

Abb. 8 UV-Spektrum des Adduktes 57 in Methanol

Kurve 1: neutrales und basisches Milieu
Kurve 2: saures Milieu



61

Abb. 9 UV-Spektrum des Adduktes 61 in Methanol

Kurve 1: neutrales und basisches Milieu
Kurve 2: saures Milieu

Im NMR-Spektrum tritt ein Singulett bei 4.87 τ (1 Proton) auf. Das UV-Spektrum ist in Abb. 7 eingezeichnet. Obwohl noch eine genaue Strukturaufklärung aussteht, sei diesem Photoisomeren die BATTISTEsche Struktur 63 zugeschrieben; die photochemische Bildung von 63 wäre mittels der WOODWARD-HOFFMANN-Regel zwanglos zu erklären.

Gegen die von M.A.BATTISTE vorgeschlagene Struktur 63 für das farblose Isomere spricht weiterhin das Massenspektrum. Der Peak M-N_2 erreicht immerhin 50 % des größten Peaks M-C_6H_5CN, d.h. er ist nicht relativ unbedeutend, wie von BATTISTE beschrieben. Die bicyclische Struktur 63 macht das intensive Auftreten des Fragments M-N_2 schwer verständlich.

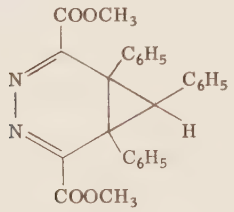
Die Hydrierung des gelben Adduktes 57 mit Palladiummohr in Essigester war nicht möglich; mit Platindioxyd als Katalysator wurden dagegen glatt zwei Äquivalente Wasserstoff aufgenommen, ein definiertes Produkt konnte nicht gefaßt werden. Ebenso wenige Hinweise auf die Struktur erbrachten die Hydrierversuche beim farblosen Addukt 58. Mit Palladiummohr in Essigester wurde ein Äquivalent Wasserstoff aufgenommen mit Platindioxyd in Essigester oder Eisessig stoppte die H_2-Aufnahme dagegen nach zwei Moläquivalenten. Bei der Aufarbeitung konnte jeweils nur die Ausgangsverbindung 58 in Ausbeuten von über 90 % isoliert werden.

G.MAIER (27) konnte die von ihm untersuchten Diazanorcaradiene oxydativ mit Braunstein zu den entsprechenden Dibenzoyl-cyclopropanen abbauen. Auch nach 10tägigem Rühren mit frisch gefälltem und getrocknetem MnO_2 in Benzol ließ sich das gelbe Addukt 57 in 90proz. Ausbeute zurückgewinnen. Selbst gegen konz. Schwefelsäure in Eisessig erwies es sich als stabil.

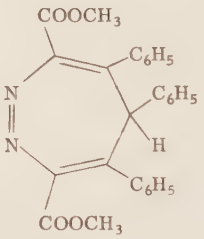
Trotz der ungewöhnlich tiefen Lage des Cyclopropyl-Protons soll weiterhin für das gelbe Isomere der Strukturvorschlag 57 aufrecht erhalten werden. Die Struktur des Diazacycloheptatriens 58 für das farblose Isomere steht nicht im Widerspruch zu den spektralen Daten. Eine Röntgenstrukturanalyse für die beiden Isomeren $C_{35}H_{26}N_2$ steht noch aus.

III. Reaktionen weiterer symmetrischer Tetrazine mit 1.2.3-Triphenylcyclopropen

Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 setzte sich schon bei Raumtemperatur mit Triphenylcyclopropen um, in Essigester war die Tetrazinfarbe bereits nach 15 Minuten verschwunden. Eine kinetische Verfolgung der Reaktion bei 30^0 in Dioxan ergab mit $k_2 = 3.4 \cdot 10^{-2}$ (l/Mol · sec) einen Wert der Geschwindigkeitskonstanten, welcher der des Styrols nur wenig nachsteht (Tabelle I); der reaktionsfördernde Einfluß der Winkelspannung im Cycloolefin macht den hemmenden sterischen der raumerfüllenden Phenylgruppen weitgehend wett. Die Aufarbeitung ergab gelbe Kristalle (93%), die weder als KBr-Preßling noch in Lösung im IR-Spektrum eine NH-Bande aufwiesen. Im NMR-Spektrum (15 aromatische Protonen als Multiplett von 2.27-2.95 τ) bildeten die Estergruppen ein Singulett bei 6.36 τ, die Verbindung muß eine symmetrische Struktur besitzen. Für das 1 : 1-Addukt von Triphenylcyclopropen an Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 stehen wieder die beiden Valenztautomeren 66 und 67 zur Diskussion.



66



67

Trotz der niedrigen Lage des Singulett-Signals (1 Proton) bei 5.15 τ sei in Analogie zu 57 der neuen Verbindung die Konstitution des 2.5-Bis-methoxycarbonyl-1.6.7-triphenyl-3.4-diazanorcaradiens 66 zugeordnet. Die gelbe Farbe dieses Adduktes, die bisher bei allen Diazanorcaradienen gefunden wurde, ist bedingt durch eine in den sichtbaren Bereich auslaufende Absorptionsbande. Das UV-Spektrum (Abb. 10) wies kein ausgeprägtes Maximum auf. Als Vergleichssubstanzen wurden die Addukte 6 und 9 des Bis-methoxycarbonyl-tetrazins 1 mit Tetramethoxyäthylen bzw. Tetramethyläthylen herangezogen. 6 und 9 weisen wie 66 wenig charakteristische UV-Spektren auf. Das im Addukt 9 ausgeprägte Maximum bei 240 mμ gibt sich in den beiden anderen Spektren nur als eine Schulter zu erkennen. Das UV-Spektrum vermag ebensowenig wie das NMR-Spektrum Konstitutionsvorschlag 66 zu beweisen.

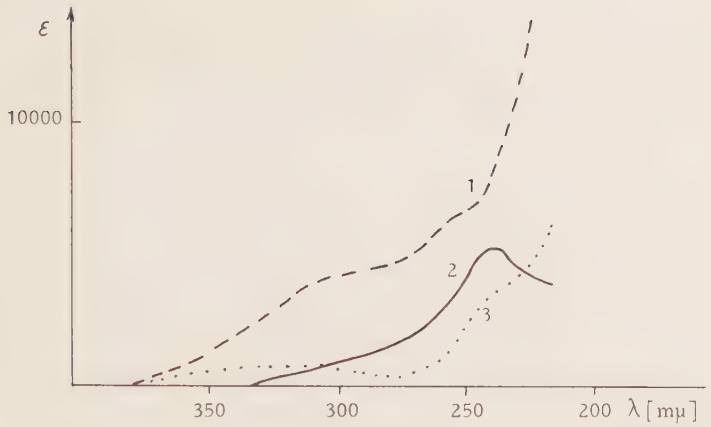


Abb. 10 UV-Spektren der Addukte 66 (Kurve 1), 9 (Kurve 2) und 6 (Kurve 3) in Dioxan

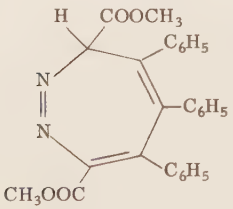
Eine Probe des gelben Adduktes 66 wurde in Hexadeuterodimethylsulfoxyd gelöst (NMR-Spektrum: 6 Protonen bei 6.60 τ als Singulett, 1 Proton bei 4.79 τ als Singulett) und bei 90° getempert. Bereits nach sieben Stunden tauchten neue Signale bei 4.13, 6.39 und 6.89 τ auf, während die der Ausgangsverbindung abnahmen. Nach 90 Stunden dominierte das Spektrum der neuen Verbindung eindeutig.

In einem präparativen Ansatz wurde die gelbe Verbindung 14 Tage in Dioxan unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung ergab in 74proz. Ausbeute ein blaßgelb gefärbtes Produkt. Das IR-Spektrum wies weder als KBr-Preßling noch in Lösung eine NH-Bande auf. Laut Elementaranalyse handelte es sich um ein Isomeres des eingesetzten Addukts 66. Das NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigte 15 aromatische Protonen als Multiplett von 2.65-2.94 τ, ein Proton als Singulett bei 3.87 τ, sowie zwei Singuletts für je drei Protonen bei 6.16 und 6.63 τ. Die Nichtäquivalenz der Esterprotonen schließt die symmetrische Struktur des Valenztautomeren 67 aus. Es könnte sich bei den Isomeren um ein Wasserstoff-Verschiebungsprodukt 68 des primär gebildeten 67 handeln.

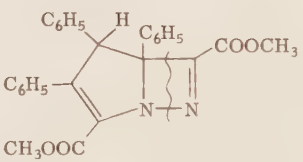
Die Massenspektren der beiden Bis-methoxycarbonyl-tetrazin-Addukte an Triphenylcyclopropen 66 und 68 glichen sich völlig, was wiederum durch die, für die Aufnahme benötigte, hohe Temperatur bedingt ist; das erhaltene Massenspektrum dürfte somit dem des farblosen Isomeren (68) entsprechen. Im Zerfallsschema weicht das Spektrum

von dem der pentaphenylsubstituierten Addukte 57 und 58 ab. Das Molekül verliert N_2, $COOCH_3$ und 2 $COOCH_3$ aber nur ein CH_3OOCCN, dagegen verliert das Molekül-Ion C_6H_5CN. An Stelle des ursprünglichen Dienophils (m/e 268) tritt ein um eine Phenylgruppe erleichtertes Ion auf (m/e 191).

Hydrierte man das gelbe Addukt 66 in Essigester mit Palladiummohr oder Platindioxyd als Katalysatoren, so wurde jeweils ein Äquivalent Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung ergab blaßgelbe Kristalle, deren IR-Spektrum identisch war mit dem der Verbindung 68. Es hat also unter diesen Bedingungen eine Isomerisierung stattgefunden. Diskutiert man in Analogie zu den Vorschlägen von BATTISTE (28) für Primär- und Sekundäraddukt die Konstitutionen 67 und 69, so wäre der leichte Übergang 67 → 69 beim Hydrierversuch schwer verständlich.



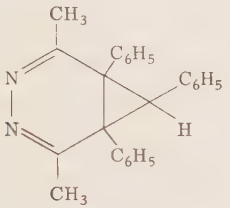
68



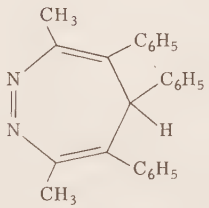
69

Nachdem Dimethyltetrazin 3 in seiner Reaktivität etwa mit Diphenyltetrazin 2 vergleichbar ist, wurde auch die Umsetzung mit Triphenylcyclopropen bei 100° in Dioxan vorgenommen. Nach 20 Stunden war die N_2-Entwicklung abgeschlossen, in 75proz. Ausbeute konnte ein farbloses Addukt isoliert werden, das weder als KBr-Preßling noch in Lösung eine NH-Bande im IR-Spektrum aufwies. Das analytisch gesicherte Addukt von Triphenyl-cyclopropen an 3 zeigte im NMR-Spektrum neben dem Multiplett der 15 aromatischen Protonen von 2.55-3.15 τ zwei Singuletts bei 5.83 und 7.88 τ im Verhältnis 1 : 6. Auch in Hexadeuterobenzol kamen die beiden Methylgruppen als scharfes Singulett bei 7.89 τ, während das einzelne Proton durch den Anisotropie-Einfluß des Solvens bei höherem Feld (6.17 τ) auftauchte. Das Addukt muß also eine symmetrische Struktur besitzen. Setzte man Triphenylcyclopropen mit Dimethyltetrazin 3 bei Raumtemperatur um, so konnten nach einigen Tagen Kristalle abgesaugt werden, die im NMR-Spektrum die schon beschriebenen Signale zeigten. Eine Temperaturände-

rung hat also in diesem Fall keinen Einfluß auf die Produktbildung. Von allen bisher beschriebenen Addukten der Tetrazine mit Triphenylcyclopropen liegt das Singulett-Signal des einzelnen Protons bei höchstem Feld; es sei daher der Struktur des 2.5-Dimethyl-1.6.7-triphenyl-3.4-diazanorcaradiens 64 der Vorzug gegeben gegenüber der des Diazacycloheptatriens 70.



64



70

Die farblosen Kristalle zeigten im UV-Spektrum in Dioxan zwei Maxima bei 253 mμ (ε = 6000) und 212 mμ (ε = 29000) (Abb. 7). Zum Vergleich für den Azin-chromophor in 64 fanden sich keine entsprechenden Modellverbindungen in der Literatur. Im Diazacycloheptatrien-Derivat 70 könnte man erwarten, daß der Chromophor des cis-β-Methylstyrols mit ε_{242} 13200 (37) mit doppelter Intensität auftaucht. Nachdem die gefundenen Intensitäten wesentlich niedriger liegen, sei auch aufgrund des UV-Spektrums der bicyclischen Struktur 64 der Vorzug gegeben.

Im Massenspektrum war eine Übereinstimmung mit dem Zerfallsschema der pentaphenylsubstituierten Addukte 57 und 58 zu erkennen. Nach dem Verlust von N_2, CH_3 und CH_3CN verloren einzelne Fragmente nochmals CH_3CN, aber auch C_6H_5CN.

Um Klarheit in die Konstitution der Addukte der Tetrazine mit Triphenylcyclopropen zu bringen, vor allem, um Modellverbindungen für UV-spektroskopische Vergleiche zu erhalten, sollten die entsprechenden Addukte aus den symmetrischen Tetrazinen und dem 3-Methyl-1.2.3-triphenyl-cyclopropen dargestellt werden. Die Einführung einer Methylgruppe im Dienophil hätte den Vorteil, daß dadurch 1.5-H-Verschiebungen im Reaktionsprodukt unterbunden würden. Das Problem wäre somit auf die Ausbildung des Diazanorcaradien/Diazacycloheptatrien-Gleichgewichts bzw. die Bildung des von M.A.BATTISTE vorgeschlagenen Bicyclus 63 reduziert. Setzte man das Dienophil mit dem reaktivsten Dien, dem Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 um, so konnte selbst

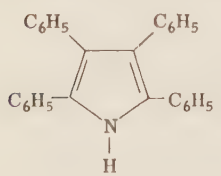
nach 5tägigem Rückflußkochen in Dioxan keine Stickstoffentwicklung festgestellt werden. Dieser Befund findet eine Parallele in der fehlenden Dienophilreaktivität des 3.3-Dimethylcyclopropens gegenüber Cyclopentadien (42). Offensichtlich unterbindet eine geminale Substitution des Cyclopropens die Sechsring-Cycloaddition.

E. Ein neuer Weg zu Pyrrolen

(Pyrolyse der aus Tetrazinen und Triphenylcyclopropen erhaltenen Produkte)

2.5-Diphenyl-3.4-diazanorcaradien 46 geht, wie NMR-Messungen von G. MAIER (29) zeigten, bei Temperaturerhöhung reversibel in das Valenztautomere 48 über; das Gleichgewicht liegt dabei praktisch völlig auf der Seite des Bicyclus. Erst bei 180-200° tritt als irreversible Nebenreaktion die Isomerisierung zum 4-Methyl-3.6-diphenyl-pyridazin 47 ein. Im Gegensatz dazu konnte bei der in Abschnitt D beschriebenen Umwandlung des gelben Isomeren 57 in das farblose 58 bei 100° in Dioxan keine reversible Gleichgewichtseinstellung beobachtet werden. Es war daher von Interesse, die thermischen Umlagerungsreaktionen der aus 1.2.4.5-Tetrazinen und Cyclopropen-Derivaten zugänglichen Verbindungen bei höherer Temperatur näher zu untersuchen.

Erhitzte man Triphenylcyclopropen und Diphenyltetrazin 2 in siedendem Mesitylen (163°), um die Isomerisierung in das farblose Addukt 58 zu beschleunigen, so zeigten die isolierten farblosen Kristalle im IR-Spektrum eine NH-Bande bei 3400/cm, das erhaltene Produkt war im IR-Spektrum von dem des erwarteten 58 völlig verschieden. Aus der Elementaranalyse und dem Molekulargewicht errechnete sich eine Summenformel $C_{28}H_{21}N$, d.h. das Reaktionsprodukt war um das Bruchstück C_7H_5N ärmer als das erwartete Produkt 58. Löste man die Substanz in konz. Schwefelsäure und gab zur gelben Lösung eine Spur Natriumnitrit, so trat Farbumschlag nach grün ein, wie für 2.3.4.5-Tetraphenylpyrrol 71 beschrieben (38). Sollte es sich bei dem leichteren Bruchstück um Benzonitril handeln? Zum Nachweis wurde das farblose Isomere 58 68 Stunden in Mesitylen unter Rückfluß gekocht, die Lösung anschließend gaschromatographisch getestet. Auf Grund der an zwei Säulen bestimmten Retentionszeit konnte ein Peak dem Benzonitril zugeordnet werden.



71

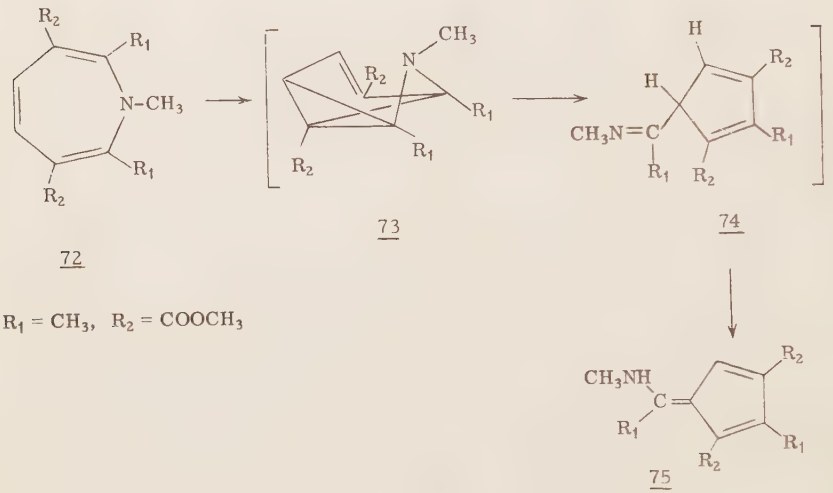
Die quantitative Bestimmung mit Fumarsäure-dimethylester als innerem Standard ergab 76% Benzonitril. Zog man die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab, so konnte Tetraphenylpyrrol 71 nach dem Umlösen aus Essigester in 62proz. Ausbeute isoliert werden.

Thermolysierte man das gelbe Addukt 57 von Triphenylcyclopropen an Diphenyltetrazin 2 in siedendem Mesitylen, so beobachtete man die gleiche Fragmentierung. Die Ausbeute an Benzonitril konnte nach 68stündiger Reaktionszeit zu 72% bestimmt werden, das isolierte Tetraphenylpyrrol (71%) war im IR-Spektrum identisch mit der analytisch gesicherten Verbindung.

Verfolgte man die Thermolyse gaschromatographisch, so tauchten schon nach 24 Stunden zwei weitere Peaks neben dem des Benzonitrils auf, die sich mit fortlaufender Reaktion nicht weiter vergrößerten, während letzterer erst nach 50 Stunden nicht mehr merklich stieg. Brach man die Thermolyse nach dieser Zeit ab (70% Benzonitril), so konnte neben dem Tetraphenylpyrrol (70%) durch fraktionierte Kristallisation noch eine höherschmelzende Verbindung (17%) isoliert werden. Dieser Versuch wurde öfters reproduziert. Die Werte der Elementaranalyse entsprachen nicht völlig denen für das eingesetzte Addukt 57. Im IR-Spektrum tauchte weder in Lösung noch im KBr-Preßling eine NH-Bande auf. Das UV-Spektrum in Dioxan zeigte zwei ausgeprägte Maxima bei 317 mμ (ε 14700) und 272 mμ (ε 53300). Im NMR-Spektrum waren nur aromatische Protonen (Multiplett von 2.37-3.04 τ) zu sehen. Das Massenspektrum der unbekannten Verbindung war recht aufschlußreich. Neben dem Molekülpeak bei m/e 472 und M/2 bei 236 war nur noch Fragmentierung von C_6H_5 zu beobachten. Die isolierte Verbindung ist also um zwei Wasserstoffe ärmer als das eingesetzte Addukt 57 und muß eine hohe Symmetrie und Stabilität besitzen. Weitere Aussagen über die Konstitution dieser unbekannten Verbindung $C_{35}H_{24}N_2$ können leider noch nicht gemacht werden.

Auch M.A.BATTISTE und T.J.BARTON (28) hatten bei 15minütigem Erhitzen des farblosen Adduktes 58 aus Triphenylcyclopropen und Diphenyltetrazin 2 auf ca. 240° die Spaltung zu Tetraphenylpyrrol und Benzonitril in 50proz. Ausbeute beobachtet. Die Fragmentierung zusammen mit den spektroskopischen Daten veranlaßt sie, die Struktur 63, ein Diazabicyclo-(3.2.0)-heptadien, für das farblose Isomere vorzuschlagen. Die Spaltung einer NN- und einer CC-Bindung (s. S. 36) sollte die Bildung der Reaktionsprodukte erklären. Wie weiter unten ausgeführt, kann dieser einfache Spaltungsmechanismus nicht allen experimentellen Fakten gerecht werden.

Ein Alternativ-Mechanismus findet sich in der Literatur. A.W.JOHNSON und Mitarbeiter (39) beschrieben die thermische Umlagerung von N-Methylazepinen 72, die über eine hypothetische tricyclische Verbindung 73 in α-Methylaminofulvene 75 übergehen.



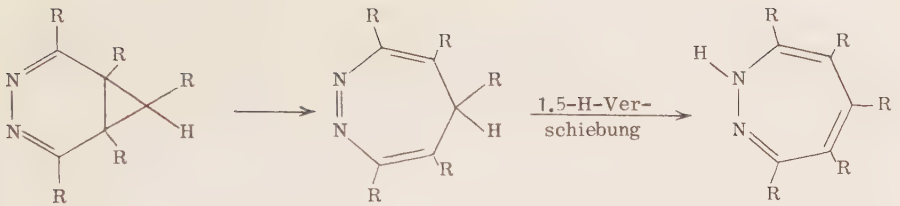
9

72 73 74

$R_1 = CH_3$, $R_2 = COOCH_3$

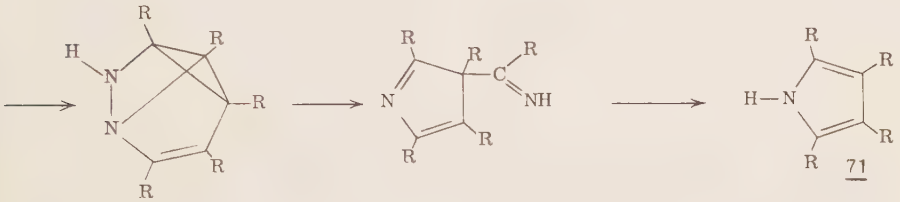
75

Überträgt man den vorgeschlagenen Mechanismus (Gleichung 9) auf Verbindungen 57 und 58 (Gleichung 10), so kann die Bildung der beiden Fragmentierungsbruchstücke erklärt werden, ohne daß man eine Verletzung der Selektionsregeln von WOODWARD-HOFFMANN (35) (s. S. 37) in Kauf nehmen muß. Man muß lediglich eine 1.5-Wasserstoffwanderung im Addukt 58 postulieren, eine bei Cycloheptatrienen wohlbekannte Reaktion. Die 74 entsprechende Verbindung 76 kann sich nicht zum Fulven stabilisieren, dafür steht ihr die Fragmentierung zum Pyrrol 71 und Benzonitril offen.



57 58

10

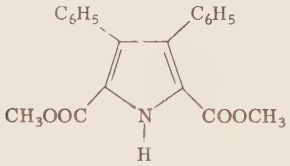


$R = C_6H_5$ 76 + RCN

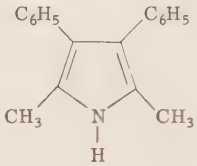
Die Notwendigkeit, einen anderen Mechanismus, als den von M.A.BATTISTE (28) vorgeschlagenen zu postulieren, ergaben die Thermolysen der Addukte aus Triphenylcyclopropen und Bis-methoxycarbonyl- bzw. Dimethyl-tetrazin. Es ist wohl nicht abwegig anzunehmen, daß diese Fragmentierungen alle nach einem einheitlichen Mechanismus verlaufen.

Erhitzte man das gelbe Isomere 66 aus Triphenylcyclopropen und 1 in wenig Mesitylen 72 Stunden in einem zugeschmolzenem Rohr auf 150°, so konnte bei der gaschromatographischen Untersuchung der braunen Lösung qualitativ Benzonitril nachgewiesen werden; die quantitative Bestimmung wiederum mit Fumarsäure-dimethylester als innerem Standard ergab eine Ausbeute von 71%. Dieser Befund ist weder mit dem in Gleichung 10 postulierten Mechanismus, noch mit dem von M.A.BATTISTE formulierten zu erklären. Der in Analogie zu 63 formulierte Bicyclus 69 sollte beim Zerfall Cyanameisensäure-methylester (Spaltung an der geschlängelten Linie) und nicht Benzonitril liefern. Im Massenspektrum des gelben Adduktes 66 war sowohl Abspaltung von Benzonitril als auch von Cyanameisensäure-methylester beobachtet worden. Letzterer konnte jedoch im Gaschromatogramm nicht nachgewiesen werden, weil er unter den Bedingungen der Thermolyse (150°) nicht beständig ist.

Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile ließ sich aus dem braunen Rohprodukt des Thermolyseansatzes 2.5-Bis-methoxycarbonyl-3.4-diphenyl-pyrrol 77 in 69proz. Ausbeute isolieren. Die Konstitution des Pyrrols wurde durch Abbau zum 3.4-Diphenyl-pyrrol gesichert.



77



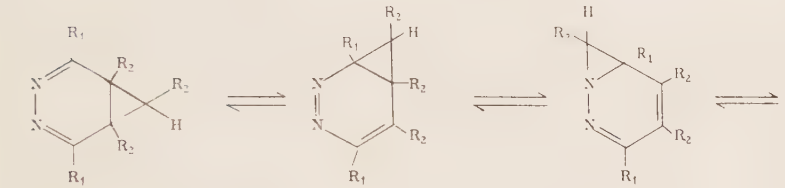
78

Die gleichen Ergebnisse erhielt man auch mit dem blaßgelben Isomeren 68. Nach 68stündigem Rückflußkochen in Mesitylen wurde das Benzonitril zu 84 % bestimmt, das Pyrrol 77 konnte in 81proz. Ausbeute isoliert werden. Zur Thermolyse des farblosen Adduktes 64 aus Triphenylcyclopropen und Dimethyltetrazin 3 wurden das Dien und das Dienophil 5 Tage in Mesitylen unter Rückfluß gekocht. Testete man die dunkelbraune Lösung am Gaschromatographen, so zeigte sich auch hier der Peak des Benzonitrils, die quantitative Bestimmung mit Fumarsäure-dimethylester als innerem Standard ergab 76 % an Nitril. Nach der Vakuumdestillation wurde das Destillat am präparativen Gaschromatographen aufgetrennt; die durch Retentionszeit als Benzonitril erkannte Verbindung wurde abgetrennt und eindeutig durch IR-Vergleich und Brechungsindex identifiziert. Bei der Sublimation des Rückstandes konnte das 2.5-Dimethyl-3.4-diphenyl-pyrrol 78 in 74proz. Ausbeute isoliert werden.

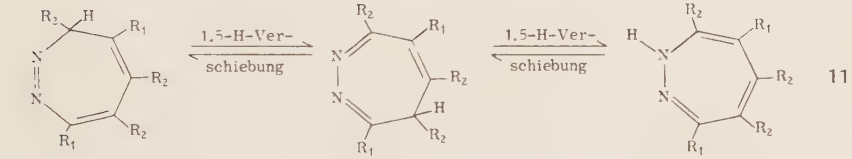
Die Fragmentierung in die Pyrrole 77 bzw. 78 und Benzonitril zeigte, daß der in Gleichung 10 vorgeschlagene Mechanismus noch zu einfach war und modifiziert werden mußte, um den experimentellen Daten gerecht zu werden.

Einen wertvollen Hinweis gab eine gründliche Studie von J.A. BERSON und M.R. WILLCOTT (40) an Tropyliden-Derivaten. Die am deuteriummarkierten 3.7.7-Trimethylcycloheptatrien beobachteten Umlagerungen machen wahrscheinlich, daß ein Gleichgewicht mit den entsprechenden Norcaradienen besteht, ja, daß sogar der Dreiring um den Sechsring "herumwandern" kann. Zum gleichen Ergebnis kamen J.A. BERSON und Mitarbeiter (41) am methylsubstituierten 7.7-Dicyano-norcaradien.

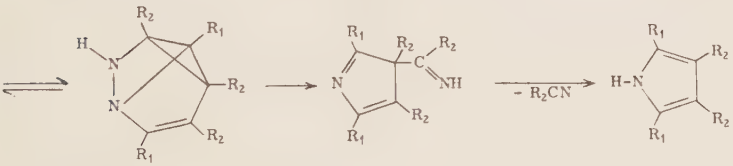
Die konsequente Übertragung der Befunde von A.W.JOHNSON ([39]) und J.A.BERSON (40,41) auf die Diaza-tropyliden- bzw. Diaza-norcaradien-Reihe führt zum mechanistischen Vorschlag der Gleichung 11; das Schema spricht für sich. Es sei nicht verschwiegen, daß Gleichung 11 wohl die Bildung der Reaktionsprodukte erklären kann, allerdings keinen Beitrag zur strukturellen Sicherung der Ausgangskomponenten liefert. Es ist durchaus nicht einzusehen, welches die treibende Kraft ist, die die Umlagerung relativ eindeutig zu 71, 77 und 78 bzw. Benzonitril lenkt. Eine endgültige Entscheidung bezüglich der Konstitution der Ausgangsverbindungen wird wohl erst die Röntgenstrukturanalyse erbringen, die gegenwärtig von C.J.FRITCHIE versucht wird.



66 bzw. 64



11

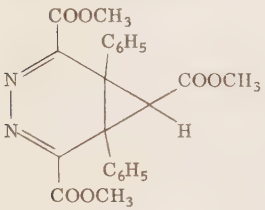


77 bzw. 78

66 und 77: $R_1 = COOCH_3$ $R_2 = C_6H_5$

64 und 78: $R_1 = CH_3$ $R_2 = C_6H_5$

Der in Gleichung 11 vorgeschlagene Mechanismus der Fragmentierung in Benzonitril und Pyrrol ist vermutlich noch komplizierter. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte man bei der Thermolyse des Adduktes 79, das aus Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 und 1.2-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-cyclopropen (34) gewonnen werden kann, erwarten, daß Pyrrol 77 und Cyanameisensäure-methylester entsteht. Erhitzte man die gelbe Verbindung 79 in Mesitylen 68 Stunden lang unter Rückfluß, so konnte gaschromatographisch wiederum Benzonitril nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung ergab immerhin eine Ausbeute von 50 %. Aus der Lösung konnten 16 % eines Tris-methoxycarbonyl-phenyl-pyrrols isoliert werden. Erhitzte man nur fünf Stunden auf 180°, so ließ sich die Ausbeute an Pyrrol auf 57 % steigern. Eine eindeutige konstitutionelle Sicherung des Pyrrols (vermutlich 2.3.5-Tris-methoxycarbonyl-4-phenyl-pyrrol) durch unabhängige Synthese gelang nicht.



79

EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem Gerät VARIAN A 60 der Firma VARIAN ASSOCIATES in $CDCl_3$ mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen, die gaschromatographischen Untersuchungen an dem Gerät AEROGRAPH 202-1 der Firma WILKENS INSTRUMENT u. RESEARCH vorgenommen. Die präparativen Trennungen erfolgten mit dem Gaschromatograph AUTOPREP A 700 der selben Firma. Die Molekulargewichte wurden mit dem Osmometer der Firma MECHROLAB bestimmt. Für die IR-Messungen kamen der IR-Spektrograph Modell III der Firma LEITZ und die Geräte INFRACORD und Modell 125 von PERKIN-ELMAR zur Verwendung. Die UV-Messungen erfolgten an den Spektralphotometern M 4 Q II und P M Q II der Firma C. ZEISS.

Alle Schmelz- und Siedepunktsangaben sind unkorrigiert.

Im folgenden werden die Ausbeuten des Rohprodukts und der Schmelzpunkt der analysenreinen Substanz angegeben; die IR-Spektren von Roh- und Reinprodukt waren jeweils identisch.

A. Darstellung und Reinigung der verwendeten Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

1. Lösungsmittel

a) Methylenchlorid

Nach dreimaligem Waschen mit Wasser wurde 2 Stunden über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und über eine 1m-Vigreux-Kolonne fraktioniert: Sdp. 39^0/720 Torr, n_D^{20} = 1.4240 (Lit. (43): Sdp. 39.9^0/760 Torr, n_D^{20} = 1.4246).

b) Methanol

Nach vorheriger Destillation wurde mit amalgamiertem Magnesium absolutiert und feinfraktioniert: Sdp. 64^0/720 Torr, n_D^{20} 1.3287 (Lit. (43): Sdp. 64.5^0/760 Torr, n_D^{20} = 1.386).

c) Chloroform

Nach mehrstündigem Rückflußkochen über P_2O_5 wurde über eine Kolonne fraktioniert: Sdp. 60°/720 Torr, n_D^{15} = 1.4484 (Lit. (43): Sdp. 61.1°/760 Torr, n_D^{15} = 1.4486).

d) Essigsäureäthylester (Essigester)

Zur Entfernung des Alkohols wurde zuerst mit $CaCl_2$ geschüttelt, dann mit P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und über eine Kolonne abdestilliert: Sdp. 76°/720 Torr, n_D^{20} = 1.3715 (Lit. (43): Sdp. 77.1°/760 Torr, n_D^{20} = 1.3724).

e) Benzol

Nach mehrstündigem Rückflußkochen über P_2O_5 wurde über eine Kolonne abdestilliert: Sdp. 78°/720 Torr, n_D^{20} = 1.5005 (Lit. (43): Sdp. 80.1°/760 Torr, n_D^{20} = 1.5011).

Für die UV-Messungen wurde nach dem Rückflußkochen über Natrium feinfraktioniert: Sdp. 78°/720 Torr, n_D^{20} = 1.5008.

f) Dioxan

Für die präparativen Ansätze erhitzte man mit CaH_2 unter Rückfluß und destillierte über eine Kolonne ab: Sdp. 99.5°/720 Torr, n_D^{20} = 1.4218 (Lit. (44): Sdp. 101°/760 Torr, n_D^{20} = 1.4224).

Für die kinetischen Messungen wurde Dioxan nach W. STUMPF (44) durch Kochen mit verd. Salzsäure, Schütteln mit festem KOH und zweimaligem Feinfraktionieren unter Stickstoff über geschmolzenem Natrium gereinigt: Sdp. 100°/720 Torr, n_D^{20} 1.4221.

g) Petroläther

Es wurde ein Lösungsmittel der Fraktion 40-70° verwendet. Durch Kochen über P_2O_5 und anschließende Destillation wurde der Petroläther wasserfrei erhalten.

h) Mesitylen

Zur Verwendung kam ein Präparat der Firma Th. SCHUCHARDT. Laut Gaschromatogramm (3m 20% Polyäthylenglykol 4000 auf 60-80 mesh Chromosorb G, 165°, H_2-Druck 3 atm.) erwies es sich als 98prozentig: Sdp. 163°/720 Torr, n_D^{20} 1.4987 (Lit. (45), (46): Sdp. 164.8°/760 Torr, n_D^{20} = 1.4998).

i) Tetrahydrofuran

Nach Schütteln mit festem KOH wurde abdestilliert, mit CaH_2 am Rückfluß gekocht und über eine Kolonne fraktioniert: Sdp. 64^0/720 Torr, n_D^{20} = 1.405 (Lit. (47): Sdp. 64.5^0/760 Torr, n_D^{20} = 1.403).

2. Diene

a) 3.6-Bis-methoxycarbonyl-1.2.4.5-tetrazin (1)

Die Darstellung des Diazoessigsäureäthylesters erfolgte nach ORGANIC SYNTHESIS (48). Das bei Raumtemperatur vom Solvens befreite Rohprodukt setzte man undestilliert für die nächste Stufe ein.

Zur Dimerisierung (49) wurden 160 g Ätznatron und 240 ml Wasser in einem 1-Ltr.-Erlenmeyerkolben in einem Wasserbad auf 60^0 erwärmt. Unter starkem Rühren wurde der Diazoessigester (100 g) so schnell zugetropft (45 Minuten), daß die Temperatur möglichst konstant blieb. Es schied sich bald das Dinatriumsalz der Bisdiazoessigsäure ab. Nach beendeter Reaktion wurde noch eine Stunde auf 80^0 erwärmt. Der sehr feinkristalline Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol alkalifrei und anschließend mit Äther gewaschen und gut getrocknet.

Zur Überführung in die freie Säure, Veresterung und Oxydation wurde nach der Vorschrift von J.SAUER (12) verfahren. Man trennte vorteilhafterweise das Bismethoxycarbonyl-tetrazin vor dem Umkristallisieren mit Methylenchlorid im Soxhlet von einem gelben Nebenprodukt und löste erst dann aus Essigester um. Die karminroten Blättchen schmolzen bei 175-176° (Lit. (9): 176^0).

$C_6H_6N_4O_4$ (198.1)	Ber.	C	36.37	H	3.05	N 28.28
	Gef.	C	36.33	H	3.21	N 28.13

IR-Spektrum (KBr): 1740/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{517} = 580

(Lit. (12): ε_{520} = 558 (Dioxan), (50): ε_{526} = 580 (Äther))

b) 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (2)

2 wurde aus Benzonitril und Hydrazin und anschließender Oxydation mit nitrosen Gasen dargestellt (51). Die roten Nadeln des Diphenyltetrazins schmolzen nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol bei 195-196° (Lit. (51): 193-195°, (52): 195^0).

UV-Spektrum (Benzol): ε_{550} = 545 und ε_{297} = 33300

Die Vorstufe, das 1.4-Dihydro-tetrazin, kann sehr einfach aus Benzthionamid (53) und Hydrazinhydrat in über 80proz. Ausbeute dargestellt werden (54).

c) 3.6-Dimethyl-1.2.4.5-tetrazin (3)

3 wurde aus Acetimidoäther und 92proz. Hydrazin nach anschließender Oxydation in 6proz. Ausbeute erhalten (8). Die roten Nadeln schmolzen bei 69-70° (Lit. (8): 18% d.Th., Schmp. 73-73.5°).

3. Dienophile

a) 1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen (4a)

Das nach Lit. (55) dargestellte Keten-O.N-acetal wies nach der Destillation über eine Kolonne unter Stickstoff folgende physikalischen Daten auf: Sdp. 124-125°/720 Torr, n_D^{20} = 1.4360 (Lit. (55): Sdp. 126°/760 Torr, n_D^{20} = 1.4367).

NMR-Spektrum (ohne Solvens): Singulett 7.40 τ (6 Protonen)
Triplett 8.75 τ (3 Protonen) J = 7.0 Hz
Quartett 6.25 τ (2 Protonen)
AB-System 7.00 und 7.13 τ (2 Protonen) J = 3.0 Hz

b) 1-Dimethylamino-1-methylmercapto-äthylen (4b)

Das Keten-S.N-acetal (56) wurde unter Stickstoff über eine kurze Kolonne destilliert: Sdp. 34-36°/12 Torr, n_D^{25} = 1.5012 (Lit. (56): Sdp. 31-34°/10 Torr, n_D^{25} = 1.5024). Laut Gaschromatogramm (1m 20% Silikonöl, 80°, H_2) war es nur 80prozentig.

NMR-Spektrum (ohne Solvens): Singulett 7.85 τ (3 Protonen)
Singulett 7.20 τ (6 Protonen)
AB-System 5.89 und 5.98 τ (2 Protonen) J = 3.6 Hz

c) 1.1-Bis-dimethylamino-äthylen (4c)

Das Ketenaminial 4c (55) wurde unter Stickstoff über eine Kolonne fraktioniert: Sdp. 112-114°/720 Torr, n_D^{20} = 1.4515 (Lit. (55): Sdp. 115°/760 Torr, n_D^{20} = 1.4518).

NMR-Spektrum (ohne Solvens) Singulett 7.51 τ (12 Protonen)
Singulett 6.83 τ (2 Protonen)

d) 1.1-Bis-diäthoxy-äthylen (4d)

Das Ketenacetal 4d (57) wurde jeweils kurz vor dem Umsatz über eine kurze Kolonne destilliert: Sdp. 83-86°/200 Torr, n_D^{25} = 1.4110 (Lit. (58): Sdp. 85-87°/200 Torr, n_D^{25} = 1.4101).

NMR-Spektrum (ohne Solvens): Singulett 7.25 τ (2 Protonen)
Triplett 9.17 τ (6 Protonen) J = 7.0 Hz
Quartett 6.52 τ (4 Protonen)

e) Tetramethyl-äthylen

Verwendet wurde ein Präparat der Firma FLUKA AG. Sdp. 72°/720 Torr, n_D^{25} = 1.4090 (Lit. (59): 72-73°/760 Torr, n_D^{25} = 1.4075).

f) Tetramethoxy-äthylen

Das von Dr. R.W.HOFFMANN dankenswerterweise zur Verfügung gestellte Präparat (16) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

g) Norbornen

Verwendet wurde ein Präparat der CHEMISCHEN WERKE HÜLS mit Schmp. 42-44° (Lit. (60): Schmp. 44-44.5°).

h) 2.5-Norbornadien

Käufliches Norbornadien wurde über eine kurze Kolonne destilliert: Sdp. 87-88°/720 Torr, n_D^{26} = 1.4665 (Lit. (61): Sdp. 89-89.5°/760 Torr, n_D^{26} = 1.4670).

i) 2.5-Norbornadien-2.3-dicarbonsäure-dimethylester

Das aus Cyclopentadien und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester dargestellte Dienophil wurde fraktioniert destilliert: Sdp. 135-136°/12 Torr (Lit. (62): 134-135°/10-11 Torr).

j) Cyclopentadien

Technisches Dicyclopentadien wurde bei Normaldruck pyrolisiert und über eine mit RASCHIG-Ringen gefüllte Kolonne abdestilliert. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ destillierte man vom Trockenmittel ab. Verwendet wurde jeweils frisch destilliertes Cyclopentadien: Sdp. 39.5°/720 Torr, n_D^{20} = 1.4437 (Lit. (63): Sdp. 39.4-40.2°/760 Torr, n_D^{20} = 1.4437).

k) Cyclopenten

Das Olefin konnte durch Dehydratisierung von Cyclopentanol mit 85proz. Phosphorsäure in der für Cyclohexen beschriebenen Weise (64) gewonnen werden: Sdp. 42^0/720 Torr, n_D^{17} = 1.4230 (Lit. (65): Sdp. 45-46^0/760 Torr, n_D^{14} = 1.4208).

l) 1.2-Dimethylcyclopenten

Das aus dem entsprechenden Alkohol mit Ameisensäure dargestellte Dienophil (66) erwies sich laut Gaschromatogramm (4.5 m Siliconöl 550, 82^0, 2.5 atm H_2) als nur 80prozentig, deshalb wurde es am präparativen Gaschromatographen (6m Siliconöl SE 30, 100^0, 18.5 l H_2/Std.) abgetrennt: Sdp. 102-103^0/720 Torr (Lit. (66): Sdp. 105^0/760 Torr).

NMR-Spektrum (ohne Solvens): Multiplett 7.86-8.67 τ (6 Protonen)
Singulett 8.75 τ (6 Protonen)

m) Benz-in

Benz-in wurde in situ durch Zersetzung (Methylenchlorid, 35^0) des Diazoniumcarboxylats der Anthranilsäure (67) dargestellt.

n) Cyclooctatetraen

Das technische Cyclooctatetraen wurde vor der Umsetzung jeweils frisch destilliert: Sdp. 140^0/720 Torr, n_D^{25} = 1.5343 (Lit. (68): Sdp. 141^0/760 Torr. n_D^{25} = 1.5348).

o) Cyclobuten

Das aus Cyclobutyl-trimethyl-ammoniumjodid (69) mit wäßrigem Silberoxyd erhaltene Hydroxyd wurde bei 140^0 und vermindertem Druck pyrolisiert; anschließend wusch man das Olefin mit verdünnter Salzsäure und kondensierte in eine gekühlte Falle (-78^0) ein.

p) cis-3.4-Dichlorcyclobuten

Nach Lit. (70) enthält das Präparat noch 1.4-Dichlorbutadien. Die Trennung wurde am präparativen Gaschromatographen vorgenommen (6m Dinonylphthalat, 130^0, 18.5 Ltr. H_2/Std.). Es wurde über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert: Sdp. 48.5-49^0/17 Torr, n_D^{25} = 1.4981 (Lit. (70): Sdp. 74^0/60 Torr, n_D^{25} = 1.4983).

NMR-Spektrum (CCl_4): Triplett 4.86 τ (2 Protonen)
Triplett 3.73 τ (2 Protonen) J = 1.2 Hz

q) Benzocyclobutadien

Das Dienophil (71) wurde in situ aus dem Benzocyclobuten-dibromid und aktiviertem Zinkstaub hergestellt.

r) Cyclopropen

Cyclopropen wurde aus Allylchlorid und Natriumamid in abs. Tetrahydrofuran dargestellt (72), im Stickstoffstrom durch verdünnte Schwefelsäure und anschließend direkt durch die Reaktionslösung geleitet oder zuerst in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert.

s) 1-Methylcyclopropen

Das Dienophil wurde analog (73) aus Methallylchlorid und Natriumamid in abs. Tetrahydrofuran dargestellt. Nach Waschen mit verdünnter Schwefelsäure leitete man das Olefin mittels eines Stickstoffstromes entweder durch die Reaktionslösung oder in eine auf -78^0 gekühlte Falle.

t) 1.2.3-Triphenylcyclopropen

Das Dienophil wurde nach der von R. BRESLOW (74) angegebenen Vorschrift dargestellt: Schmp. $111-112^0$.

IR-Spektrum (KBr)	1810 und 1595/cm (C=C)
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	Multiplett 2.19-2.93 τ (15 Protonen)
	Singulett 6.75 τ (1 Proton)
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{332} = 23800, ε_{315} = 28700 und ε_{228} = 28000
Lit. (74): Schmp. $112-113^0$	
IR-Spektrum (KBr):	1820/cm (C=C)
NMR-Spektrum:	Singulett 6.80 τ (1 Proton)
UV-Spektrum:	ε_{334} = 22800, ε_{318} = 28800 und ε_{218} = 27800

u) 1.2.3-Triphenyl-3-methyl-cyclopropen

Das aus Triphenylcyclopropenylbromid mit Methylmagnesiumjodid leicht zugängliche Dienophil (74) schmolz bei $94-95^0$.

IR-Spektrum (KBr):	1800 und 1600/cm (C=C)
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	Multiplett 2.12-3.00 τ (15 Protonen)
	Singulett 8.09 τ (3 Protonen)
Lit. (74):	Schmp. 95.5-97.5°
NMR-Spektrum (CS_2):	Singulett 8.13 τ (3 Protonen)

B. Umsetzungen mit offenkettigen Dienophilen

1. 1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen 4a mit Diphenyltetrazin 2

Beim Vereinen von 585 mg (2.50 mMol) 2, gelöst in 20 ml abs. Dioxan, und 2.0 ml Keten-O.N-acetal 4a trat heftige Reaktion ein, nach 5 Minuten war die Lösung gelb. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt aus Methanol umgelöst: 615 mg (90%) blaßgelbe Nadeln. Der Schmp. der farblosen Nadeln des reinen 4-Dimethylamino-3.6-diphenyl-pyridazins 5a lag bei 162-163°.

$C_{18}H_{17}N_3$ (275.3)	Ber.	C	78.51	H	6.22	N 15.26
	Gef.	C	78.53	H	6.26	N 15.48

Molgewicht:	277 (Chloroform)
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	Multiplett 1.72-2.79 τ (10 Protonen)
	Singulett 2.85 τ (1 Proton)
	Singulett 7.28 τ (6 Protonen)

2. 1-Dimethylamino-1-methylmercapto-äthylen 4b und Diphenyltetrazin 2

585 mg (2.50 mMol) 2, 20 ml abs. Dioxan und 1.0 ml Keten-S.N-acetal 4b wurden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 30 Minuten war die Lösung gelb gefärbt. Die Aufarbeitung (siehe B 1.) ergab 555 mg (81%) sandfarbene Kristalle vom Schmp. 158-161°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem der analysenreinen Substanz 5a.

3. 1.1-Bis-dimethylamino-äthylen 4c und Diphenyltetrazin 2

585 mg (2.50 mMol) 2, 20 ml abs. Dioxan und 2.0 ml Ketenaminal 4c ergaben nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß eine gelbe Lösung. Die Aufarbeitung lieferte 585 mg (85%) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 159-162°, die laut IR-Spektrum identisch waren mit der analysenreinen Substanz 5a.

4. Tetramethoxy-äthylen und Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1

495 mg (2.50 mMol) 1, 0.50 ml Dienophil und 20 ml Dioxan wurden 12 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß gekocht bis die Lösung hellorange war. Beim Abziehen der flüchtigen Bestandteile hinterblieb ein oranges Öl, das auf Zusatz von Methanol 495 mg (62%) orangegelbe Kristalle ausschied. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolzen die gelben Kristalle (6) bei 129-130°.

$C_{12}H_{18}N_2O_8$ (318.3)	Ber.	C	45.28	H	5.70	N 8.80
	Gef.	C	45.42	H	5.73	N 8.86

Molgewicht: 314 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 1740/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{315} = 760$ und $\varepsilon_{218} = 5500$

Löste man das Addukt 6 in Dioxan, gab Kaliumjodid und Stärkelösung zu, so trat nach Ansäuern Blaufärbung ein.

Umsetzung von 6 mit Wasser zu 8

318 mg (1.00 mMol) des unter B 5. erhaltenen 3.6-Bis-methoxycarbonyl-4.4.5.5-tetramethoxy-4.5-dihydro-pyridazins (6) wurden in 20 ml Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 5 Tropfen 2n Salzsäure hellte sich die Lösung auf. Nach 10 Minuten wurden die flüchtigen Bestanteile abgezogen und das hellgelbe Rohprodukt aus Methanol umgelöst: 285 mg (85%) farblose Kristalle. Nach dem Umlösen aus Methanol zersetzten sich die farblosen Nädelchen (8) von 185-187°.

$C_{12}H_{20}N_2O_9$ (336.3)	Ber.	C	42.85	H	6.00	N 8.33
	Gef.	C	43.12	H	6.16	N 8.09

Molgewicht: 338 (Chloroform), 336 (m/e)

IR-Spektrum (KBr): 3450 (O-H), 3300 (N-H), 1750 und 1710/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{269} = 9400$

5. Tetramethyl-äthylen und Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1

990 mg (5.00 mMol) 1, 2.0 ml Tetramethyl-äthylen und 20 ml abs. Benzol wurden 5 Stunden unter Rückfluß gekocht; dabei entstand eine gelbe Lösung. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde das gelbe Öl in Essigester aufgenommen und mit Petroläther versetzt. Beim Kühlen fielen 980 mg (77%) blaßgelbe Kristalle aus, die aus Essigester/Petroläther umgelöst wurden. Die farblosen Blättchen des 3.6-Bis-

methoxycarbonyl-4.4.5.5-tetramethyl-4.5-dihydro-pyridazins (9) schmolzen bei 49-50°.

$C_{12}H_{18}N_2O_4$ (254.3)	Ber.	C	56.68	H	7.14	N 11.02
	Gef.	C	56.67	H	7.12	N 10.95

Molgewicht: 254 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 1730/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{240} = 520$

Darstellung des Methanoladdukts 10

2.98 g (15.00 mMol) 1 und 3.8 ml (32.00 mMol) Tetramethyl-äthylen wurden ein Monat in 20 ml Dioxan bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile blieb ein oranges Öl zurück, das auf Zusatz von Methanol kristallisierte: 4.25 mg (99%) hellgelbe Kristalle, die aus Methanol umgelöst wurden. Die farblosen Nadeln (7) schmolzen bei 114-115°.

$C_{13}H_{22}N_2O_5$ (286.3)	Ber.	C	54.53	H	7.75	N 9.78
	Gef.	C	54.72	H	7.81	N 9.52

Molgewicht: 293 (Benzol)

IR-Spektrum (KBr): 3350 (N-H), 1740 und 1710/cm (C=O)

C. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (5- bis 8-Ring-Olefine)

1. Reaktionen mit Norbornen

a) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1

495 mg (2.50 mMol) 1, 280 mg (3.00 mMol) Norbornen und 20 ml Dioxan wurden 10 Minuten unter Rückfluß gekocht oder 1 Stunde bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die erhaltene gelbe Lösung hinterließ, nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile, ein gelbes Öl, das in Essigester aufgenommen wurde, beim Abkühlen 560 mg (85%) blaßgelbe Kristalle lieferte. Aus Essigester umgelöst schmolzen die blaßgelben Nadeln des Adduktes 12 bei 120-121°.

$C_{13}H_{16}N_2O_4$ (264.3)	Ber.	C	59.08	H	6.10	N 10.60
	Gef.	C	58.98	H	6.33	N 10.48

Molgewicht: 264 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 3300 (N-H) und 1700/cm (C=C)

Darstellung des Methanoladdukts 13

495 mg (2.50 mMol) 1, 250 mg (2.66 mMol) Norbornen und 15 ml Methanol wurden 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung gelb gefärbt war. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde das gelbe Öl in Methanol aufgenommen. Beim Kühlen fielen 635 mg (86 %) hellgelbe Kristalle aus. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Rauten des Adduktes 13 bei 172-173° (Sinterung ab 165°).

$C_{14}H_{20}N_2O_5$ (296.3)	Ber.	C	56.74	H	6.80	N 9.45
	Gef.	C	56.64	H	6.90	N 9.45
Molgewicht:	307 (Benzol)					
IR-Spektrum (KBr):	3350 (N-H), 1750 und 1710/cm (C=O)					

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 15

585 mg (2.50 mMol) 2, 280 mg (2.50 mMol) Norbornen und 20 ml Methanol wurden 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der gelben Lösung fielen 585 mg farblose Kristalle. Nach Einengen des Filtrats konnten weitere 120 mg der gleichen Substanz isoliert werden: Gesamtausbeute 94 % 15. Aus Methanol schmolzen die farblosen Nädelchen des Adduktes 15 bei 232-233°.

$C_{21}H_{18}N_2$ (298.4)	Ber.	C	84.53	H	6.08	N 9.39
	Gef.	C	84.60	H	5.96	N 9.72
Molgewicht:	299 (Chloroform)					
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{330} = 590 (sh) und ε_{266} = 30000					

c) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 14

585 mg (2.50 mMol) 2, 250 mg (2.66 mMol) Norbornen und 10 ml Chloroform wurden bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 24 Stunden hatten sich aus der tiefroten Lösung Kristalle abgeschieden, die sich beim Kühlen vermehrten . Es konnten 120 mg fast farblose Kristalle abgesaugt werden. Zur Reinigung wurden sie in wenig Essigester in der Kälte gelöst. Nach dem Versetzen mit Petroläther schieden sich in der Kälte farblose Kristalle des Adduktes 14 vom Schmp. 191-201° ab.

$C_{21}H_{20}N_2$ (300.4)	Ber.	C	83.96	H	6.71	N 9.33
	Gef.	C	83.28	H	6.74	N 9.31
IR-Spektrum (KBr):	3250/cm (N-H)					

2. Reaktionen mit Norbornadien

a) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 18a

Zur Suspension von 495 mg (2.50 mMol) 1 in 10 ml Dioxan gab man 220 mg (2.50 mMol) Norbornadien; unter exothermer Reaktion trat sofort Farbumschlag nach gelb ein. Zur quantitativen gaschromatographischen Bestimmung des abgespaltenen Cyclopentadiens (2 m 20% Silikonöl 550, 50°, 0.7 atm H_2) wurde Cyclohexan als Tracer zugewogen. Aus dem Chromatogramm errechnete sich mit dem Flächenfaktor von 0.913 (Cyclopentadien:Cyclohexan) 131.5 mg Cyclopentadien, was einer Ausbeute von 80% entspricht. Nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das gelbe Rohprodukt aus Methanol umgelöst: 315 mg (65%) gelbliche Nadeln. Aus Methanol umkristallisiert zersetzten sich die blaßgelben Nadeln des 3.6-Bis-methoxycarbonyl-pyridazins 18a bei 200-201° (Lit. (12): 200-204° unter Zersetzung).

$C_8H_8N_2O_4$ (196.2)	Ber.	C	48.98	H	4.11	N 14.28
	Gef.	C	48.56	H	3.90	N 14.24
Molgewicht:	192 (Chloroform)					
IR-Spektrum (KBr):	1740 und 1720/cm (C=O) identisch mit Lit. (12)					

Gab man das Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 (495 mg) unter Rühren zu der Lösung von 3.0 ml Norbornadien in 10 ml Dioxan so konnte das Pyridazin 18a in 85proz. Ausbeute isoliert werden.

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 18b

585 mg (2.50 mMol) 2, 1.0 ml Norbornadien und 10 ml Dioxan wurden 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung gelb gefärbt war. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das bräunliche Rohprodukt mit etwas Methanol digeriert und abgesaugt: 560 mg (96%) hellgelbe Kristalle. Aus Dioxan umgelöst schmolzen die farblosen, glänzenden Blättchen des 3.6-Diphenyl-pyridazins 18b bei 222-223° (Lit. (75): 221-222°).

$C_{16}H_{12}N_2$ (232.3)	Ber.	C	82.73	H	5.21	N 12.06
	Gef.	C	82.81	H	5.19	N 12.15
Molgewicht:	233 (Chloroform)					
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{340} = 580 (sh) und ε_{281} = 35300					

3. 2.5-Norbornadien-2.3-dicarbonsäure-dimethylester und Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1

495 mg (2.50 mMol) 1, 541 mg (2.60 mMol) Dienophil und 10 ml Dioxan wurden 15 Minuten unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung orange gefärbt war. Nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile wurden die öligen Kristalle mit etwas Methanol digeriert und abgesaugt: 270 mg (55%) gelbe Kristalle. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des 3.6-Bis-methoxycarbonyl-pyridazins 18a.

4. Reaktionen mit Cyclopentadien

a) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 22

Bei Zusatz von 3 ml frisch destilliertem Cyclopentadien zu 495 mg (2.50 mMol) 1 in 50 ml Dioxan trat eine stürmische Gasentwicklung ein. Nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das gelbe Öl in Methanol aufgenommen; dabei färbte sich die Lösung immer dunkler, nach Stehen im Eisschrank konnten 250 mg (43%) rotbraune Kristalle abgesaugt werden. Umlösen aus Methanol lieferte die rotbraunen Nadeln des 2H-1.4-Bis-methoxycarbonyl-cyclopenta-(d)-pyridazins 22 mit Schmp. 151-152°.

$C_{11}H_{10}N_2O_4$ (236.2)	Ber.	C 56.41	H 4.30	N 11.96
	Gef.	C 56.62	H 4.36	N 12.25
Molgewicht:	235 (Chloroform)			
IR-Spektrum (KBr):	3300 (N-H), 1740 und 1710/cm (C=O)			
UV-Spektrum (Dioxan):	siehe Abb. 1			
	ε_{505} = 470, ε_{339} = 2400, ε_{303} = 17280 (sh)			
	ε_{291} = 21570 und ε_{216} = 22300			

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 23

585 mg (2.50 mMol) 2, 10 ml frisch destilliertes Cyclopentadien und 10 ml Chloroform wurden 10 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, man erhielt eine orange Lösung. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurden die bräunlichen Kristalle in Benzol aufgenommen und 135 mg (1.25 mMol) p-Benzochinon zugegeben, die Lösung färbte sich rot. Es wurde noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und dann chromatographiert (neutrales Aluminiumoxyd, Aktivitätsstufe I der Firma WOELM, Durchmesser 2.0 cm, Länge 15.0 cm). 210 mg (35%) Diphenyltetrazin 2 eluierten rasch. Eine gelbe Zone wurde mit Essigester vom Absorbens gelöst, zum Schluß kam

eine grüne Zone, vermutlich Chinhydron. Aus dem gelben Eluat konnten 180 mg gelbe Kristalle isoliert werden. Sie entsprechen 27proz. Ausbeute an 23 bezogen auf eingesetztes Tetrazin 2 bzw. 42proz. bezogen auf umgesetztes 2. Nach Umlösen aus Äthanol schmolzen die gelben verfilzten Nädelchen des 2H-1.4-Diphenyl-cyclopenta-(d)-pyridazins 23 von 206-208° unter Dunkelfärbung (Lit. (19): 211-212°).

$C_{19}H_{14}N_2$ (270.3)	Ber.	C	84.42	H	5.22	N 10.36
	Gef.	C	84.12	H	5.29	N 10.17

Molgewicht: 297 (Chloroform), 270 (m/e)

IR-Spektrum (KBr): 3350/cm (N-H) (Lit. (19): 3360/cm)

UV-Spektrum (Dioxan): siehe Abb. 1

ε_{422} = 892, ε_{320} = 6100 (sh), ε_{284} = 25400 (sh) und ε_{258} = 37600.

5. Cyclopenten und Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 24

Die Suspension von 350 mg (1.77 mMol) 1 in 3 ml Chloroform wurden mit 1.00 ml Cyclopenten versetzt, wobei sich die Lösung bei der stürmischen Reaktion sofort gelb färbte. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde das gelbe Öl in Methanol aufgenommen, wobei sich wenige gelbe Kristalle abschieden, die sich ab 120° zersetzten.

$C_{11}H_{14}N_2O_4$ (238.2)	Ber.	C	55.45	H	5.92	
	Gef.	C	55.59	H	5.80	

IR-Spektrum (KBr): 3350 (N-H), 1710 und 1695/cm (C=O)

6. 1.2-Dimethyl-cyclopenten und Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 26

495 mg (2.50 mMol) 1, 0.50 ml Dienophil und 10 ml Dioxan wurden 9 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bis die Lösung nur noch schwach rosa gefärbt war. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde das Rohprodukt aus Methanol umgelöst: 535 mg (76%) farblose Kristalle. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Nadeln des Adduktes 26 bei 137-138°.

$C_{14}H_{12}N_2O_5$ (298.3)	Ber.	C	56.36	H	7.43	N 9.39
	Gef.	C	56.14	H	7.32	N 9.49

Molgewicht: 294 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 3325 (N-H), 1740 und 1710/cm (C=O)

7. Reaktionen mit Benz-in

a) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 27

Benz-in wurde in situ aus Benzoldiazonium-o-carboxylat dargestellt: ausgehend von 2.74 g (20.00 mMol) Anthranilsäure wurde das Betain bereitet (67) und als Suspension in 50 ml Methylenchlorid mit 496 mg (2.50 mMol) Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 versetzt. Nach 15minütigem Rückflußkochen war die rote Farbe von 1 verschwunden. Es wurde von überschüssigem Betain abgesaugt, im Vakuum eingeengt und das braune Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert: 440 mg (73 %) hellbraune Nadeln. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolzen die ockerfarbenen Nadeln des 1.4-Bis-methoxycarbonyl-phthalazins 27 bei 176-177°.

$C_{12}H_{10}N_2O_4$ (246.2)	Ber.	C	58.53	H	4.09	N 11.38
	Gef.	C	58.90	H	4.22	N 11.37
Molgewicht:	253 (Benzol)					
IR-Spektrum (KBr):	1720/cm (C=O)					
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{286} = 4330 und ε_{227} = 53700					

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 28

Die Zersetzung des Betains wurde wie unter 7a) beschrieben in Gegenwart von 585 mg (2.50 mMol) Diphenyltetrazin 2 durchgeführt. Nach 10minütigem Rückflußkochen war die Lösung dunkelbraun. Es wurde vom überschüssigen Benzoldiazonium-o-carboxylat abgesaugt und im Vakuum eingeengt. Die dabei erhaltenen braunen Kristalle chromatographierte man an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe I der Firma WOELM, Durchmesser 2.0 cm, Länge 15.0 cm) mit Benzol. Als erstes wurde eine gelbe Zone eluiert, aus der 50 mg gelbliche Kristalle isoliert werden konnten. Wie noch gezeigt werden wird, handelte es sich dabei um die Verbindung 30. Die anschließende rote Zone ergab 70 mg (0.30 mMol) nicht umgesetztes Diphenyltetrazin 2. Nach Elution mit Methanol wurde das Rohprodukt aus Benzol umgelöst: 440 mg blaßgelbe Blättchen. Die Ausbeute betrug 63 % bezogen auf eingesetztes Tetrazin 2, bzw. 71 % bezogen auf umgesetztes 2. Nach dem Umlösen aus Benzol schmolzen die hellgelben, glänzenden Blättchen des 1.4-Diphenylphthalazins 28 bei 197.5-198.5° (Lit. (21): 192°).

$C_{20}H_{14}N_2$ (282.3)	Ber.	C	85.08	H	5.00	N 9.92
	Gef.	C	85.31	H	4.96	N 10.04

Molgewicht: 287 (Chloroform)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{292} = 13500 und ε_{219} = 42700

c) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 30

Erhitzte man die Suspension des Benzoldiazonium-o-carboxylats (aus 2.74 g ≙ 20.00 mMol Anthranilsäure) in 50 ml Methylenchlorid in Gegenwart von 585 mg (2.50 mMol) Diphenyltetrazin 2 zwei Stunden lang unter Rückfluß, so war das Betain völlig zersetzt. Nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde der braune Rückstand an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe I der Firma WOELM. Durchmesser 2.0 cm, Länge 15.0 cm) mit Benzol chromatographiert. Aus der braunen Fraktion wurden 900 mg (81%) bräunliche Kristalle erhalten. Aus Methanol umgelöst schmolzen die schwach gelb gefärbten Nadeln des 1.2.4-Triphenyl-1-dichlormethyl-1.2-dihydrophthalazins 30 bei 183-184°.

$C_{27}H_{20}N_2Cl_2$ (443.4)	Ber.	C	73.14	H	4.55	N 6.32
	Gef.	C	73.15	H	4.56	N 6.48

Molgewicht: 434 (Chloroform), 443 (m/e)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{350} = 9800 und ε_{247} = 20500

Nahm man die Zersetzung des Betains (aus 2.74 g ≙ 20.00 mMol Anthranilsäure) in 50 ml Methylenchlorid in Gegenwart von 425 mg (1.50 mMol) 1.4-Diphenylphtalazin 28 vor, so war die Lösung nach zwei Stunden braun gefärbt. Die Chromatographie (siehe oben) ergab 105 mg (16%) des halogenhaltigen Adduktes 30 vom Schmp. 179-182°, wie das IR-Spektrum zeigte.

d) Versuch einer Verseifung von 30

103 mg (0.23 mMol) Addukt 30 wurden in 50 ml methanolischer Kalilauge 16 Stunden am Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung fielen 90 mg (87%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 178-181° aus. Auf Grund des IR-Spektrums handelte es sich um das eingesetzte Addukt 30.

8. Reaktionen mit Cyclooctatetraen

a) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 34

495 mg (2.50 mMol) 1, 1.5 ml frisch destilliertes Cyclooctatetraen und 20 ml Dioxan wurden 11 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bis die Lösung orange gefärbt war. Nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das ölige Rohprodukt in Methanol aufgenommen. Beim Kühlen fielen 615 mg (90%) orange Kristalle aus. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolzen die orangen Säulen des Adduktes 34 bei 125-126°.

$C_{14}H_{14}N_2O_4$ (274.3)	Ber.	C	61.31	H	5.14	N 10.21
	Gef.	C	61.55	H	5.14	N 9.90
Molgewicht:	281 (Chloroform)					
IR-Spektrum (KBr):	3350 und 3300 (N-H), 1700/cm (C=O)					

Versuch einer Oxydation von 34

274 mg (1.00 mMol) Addukt 34, 246 mg (1.00 mMol) Chloranil und 25 ml Essigester wurden 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung dunkler färbte. Beim Abkühlen fielen 195 mg (79%) gelblich-grüne Schuppen aus. Auf Grund des IR-Spektrums handelte es sich um das eingesetzte Chloranil.

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 18 b

2.0 g (8.94 mMol) 2, 10.0 ml frisch destilliertes Cyclooctatetraen und 25 ml Dioxan wurden 9 Tage unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das dunkelbraune Öl in Methanol aufgenommen. Beim Kühlen fielen 585 mg (29%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 218-221° (Lit. (75): 221-222°) aus. Das IR-Spektrum wies sie auch als 3.6-Diphenylpyridazin 18b aus.

D. Umsetzungen mit cyclischen Dienophilen (Cyclobuten- und Cyclopropen-Derivaten)

I. Reaktionen mit halogen- und alkyl-substituierten Cycloolefinen

1. Cyclobuten mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 40

Cyclobuten wurde aus 12 g (50.00 mMol) Cyclobutyl-trimethylammonium-jodid durch HOFMANN-Abbau (69) dargestellt und in eine mit Trichloräthylen/Trockeneis gekühlten Falle kondensiert. Nach Zugabe von 10 ml Chloroform wurde portionsweise Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zugegeben und bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung geschüttelt. Insgesamt ließen sich 495 mg (2.50 mMol) 1 zum Umsatz bringen. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile löste man das Rohprodukt aus Methanol um: 320 mg (59%) gelbe Kristalle. Die analysenreinen (aus Methanol) blaßgelben Kristalle des Adduktes 40 schmolzen bei 173-175° (Lit. (9): 187°).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$ (224.2)	Ber.	C	53.57	H	5.39	N 12.50
	Gef.	C	53.57	H	5.34	N 12.41

Molgewicht: 445 (Chloroform), 224 (m/e)

IR-Spektrum (KBr): 3350 (N-H), 1730 und 1690/cm (C=O)

2. Reaktionen mit cis-3,4-Dichlorcyclobuten-1

a) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 41

495 mg (2.50 mMol) 1, 0.70 ml Dienophil und 10 ml Dioxan wurden 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung gelb war. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das gelbe Öl in Benzol aufgenommen, wobei es sich dunkler färbte. Beim Kühlen fielen 570 mg (78%) beige Kristalle aus. Nach dem Umlösen aus Benzol zersetzten sich die hellbeigen Kristalle des analysenreinen Addukts 41 bei 136.5-137.5°.

$C_{10}H_{10}N_2O_4Cl_2$ (293.1)	Ber.	C	40.98	H	3.44	N 9.56
	Gef.	C	41.21	H	3.54	N 10.06

Molgewicht: 289 (Aceton)

IR-Spektrum (KBr): 3325 und 3275 (N-H), 1740 und 1710/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{344} = 4110$ und $\varepsilon_{268} = 8530$

b) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 43

495 mg (2.50 mMol) 1, 1.0 ml cis 3.4-Dichlorcyclobuten und 10 ml Dioxan wurden 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die orange Lösung wurde nach dem Abziehen flüchtiger Bestandteile mit warmem Methanol aufgenommen, wobei sie sich dunkler färbte. Beim Kühlen fielen 575 mg (71%) bräunliche Kristalle aus. Analysenrein (aus Methanol) zersetzten sich die beigen Kristalle des Methanoladduktes 43 bei 125-126°.

$C_{11}H_{14}N_2O_5Cl_2$ (325.1)	Ber.	C	40.63	H	4.34	N 8.62
	Gef.	C	40.91	H	4.60	N 8.81
Molgewicht:	338 (Chloroform)					
IR-Spektrum (KBr):	3300 (N-H), 1740 und 1710/cm (C=O)					

3. Versuch einer Umsetzung von Benzocyclobutadien mit Diphenyltetrazin 2

585 mg (2.50 mMol) 2, 5.0 g mit NH_4Cl-Lösung aktiviertem Zinkstaub und 100 ml Äther wurden vereint und zu der siedenden Suspension eine Lösung von 1.5 g (5.75 mMol) Dibrombenzocyclobuten (71) in 20 ml Äther getropft. Nach einer halben Stunde war die Lösung entfärbt. Nach dem Filtrieren wurde im Vakuum eingeengt und der orange Rückstand aus Äthanol umgelöst: 495 mg (85%) sandfarbene, verfilzte Nädelchen des 1.4-Dihydro-3.6-diphenyl-tetrazins mit Schmp. 182-183° unter Rotfärbung (Lit. (76): 192°, Rotfärbung ab 160°).

$C_{14}H_{12}N_4$ (236.2)	Ber.	C	71.16	H	5.12	N 23.72
	Gef.	C	71.00	H	4.88	N 23.76
Molgewicht:	238 (Aceton)					
IR-Spektrum (KBr):	3300/cm (N-H)					
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{360} = 333 (sh), ε_{294} = 3570 (sh) und ε_{246} = 21600					
NMR-Spektrum ($(CD_3)_2SO$):	10 Protonen bei 1.90-2.70 τ (Multiplett)					
	2 Protonen bei 0.90 τ (Singulett)					

4. Reaktionen mit Cyclopropen

a) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 46

Cyclopropen wurde wie Seite 57 beschrieben aus 4 g (0.1 mMol) Natriumamid und 7.7 g (0.10 mMol) Allylchlorid in abs. Tetrahydrofuran dargestellt und in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert. Nach Zugabe von 585 mg (2.50 mMol) 2 und wenig Chloroform ließ man das verschlossene Gefäß sich erwärmen. Bei Raum-

temperatur trat unter Gasentwicklung Entfärbung ein. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde der gelbe Rückstand aus Methanol umgelöst: 380 mg (62 %) gelbe Kristalle. Nach dem Umlösen aus Methanol zersetzten sich die gelben, rautenförmigen Kristalle des 2.5-Diphenyl-3.4-diaza-norcaradiens 46 bei 198-199° (Lit. (26): 196° Zersetzung, (28): 197-198°).

$C_{17}H_{14}N_2$ (246.3)	Ber.	C	82.90	H	5.73	N 11.37
	Gef.	C	83.39	H	5.66	N 11.78

Molgewicht: 250 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): identisch mit authetischem Material von G. MAIER

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{318} = 18300, ε_{248} = 8640 (sh) und ε_{223} = 11950

Lit. (27) (Methanol): ε_{316} = 20900 und $\varepsilon_{249.5}$ = 9350

Lit. (28): ε_{315} = 18200 und ε_{249} = 8300

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 47

Cyclopropen wurde mittels eines starken Stickstoffstromes durch eine Suspension von 468 mg (2.00 mMol) 2 in 20 ml Essigester geleitet, bis die Lösung gelb gefärbt war. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile war das IR-Spektrum des gelben Rohproduktes (440 mg ≙ 90 %) identisch mit dem des analysenreinen Adduktes 46. Nach dem Umlösen aus Essigester schmolzen die beigen Kristalle (410 mg ≙ 84 %) des 4-Methyl-3.6-diphenyl-pyridazins 47 bei 131-133° (Lit. (12): 136.7-137.1°). Die Isomerisierung zu 47 ist auf die durch den starken Stickstoffstrom mitgerissene Säure zurückzuführen.

IR-Spektrum (KBr): identisch mit authentischen Material

NMR-Spektrum: 11 Protonen bei 1.77-2.80 τ (Multiplett)
3 Protonen bei 7.66 τ (Singulett)

c) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 50

Zu dem mittels flüssigem Stickstoff in eine Falle kondensierten Cyclopropen wurden 5 ml Chloroform und 50 mg 1 gegeben. Das verschlossene Gefäß schüttelte man bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung. In kleinen Portionen wurden so 315 mg (1.60 mMol) 1 zur Reaktion gebracht. Den gelben, leicht öligen Rückstand der Reaktionslösung nahm man in Methanol auf. Beim Kühlen fielen 320 mg (80 %) blaßgelbe Kristalle aus. Das Analysenpräparat des Bisadduktes 50 (aus Methanol, farblose

Nadeln) schmolz bei 156-157° (Sintern ab 154°).

$C_{12}H_{14}N_2O_4$ (250.3)	Ber.	C	57.59	H	5.64	N 11.22
	Gef.	C	57.62	H	5.76	N 11.32

Molgewicht: 277 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 3450 und 1730/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{370} = 88$, $\varepsilon_{357} = 42$ (sh) und $\varepsilon_{333} = 22$

5. Reaktionen mit 1-Methyl-cyclopropen

a) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 52

Methylcyclopropen wurde, wie auf Seite 57 beschrieben, aus 4 g (0.1 mMol) Natriumamid und 10.0 g (0.11 mMol) Methallylchlorid in abs. Tetrahydrofuran dargestellt und in eine mit Trichloräthylen/Trockeneis gekühlten Falle kondensiert. Als Lösungsmittel wurden 5.0 ml Chloroform zugegeben und dann in 100 mg Portionen Diphenyltetrazin 2. Das verschlossene Gefäß schüttelte man bei Raumtemperatur bis Entfärbung eingetreten war; insgesamt konnten so 3.0 g (12.70 mMol) 2 zur Reaktion gebracht werden. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das gelbe Öl in wenig Essigester aufgenommen, mit Petroläther konnten 3.28 g (99%) gelbe Kristalle gefällt werden. Nach dem Umlösen aus Essigester/Petroläther schmolzen die gelben Kristalle des 1-Methyl-2.5-diphenyl-3.4-diaza-norcaradiens 52 bei 100-102°.

$C_{18}H_{16}N_2$ (260.3)	Ber.	C	83.04	H	6.20	N 10.76
	Gef.	C	83.33	H	6.38	N 10.57

Molgewicht: 264 (Chloroform)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{308} = 16600$ und $\varepsilon_{250} = 7700$ (sh) (Abb. 6)

b) Mit Diphenyltetrazin 2 zu 53

585 mg (2.50 mMol) 2 wurden portionsweise mit Methylcyclopropen in der unter 5a) beschriebenen Weise umgesetzt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde das gelbe Öl in Methanol aufgenommen. Beim Kühlen fielen 720 mg (99%) farblose Kristalle aus. Nach dem Umlösen aus Methanol schmolzen die farblosen Nadeln des Methanoladduktes 53 bei 110-112° unter Zersetzung.

$C_{19}H_{20}N_2O$ (292.3)	Ber.	C	78.05	H	6.90	N 9.58
	Gef.	C	78.04	H	6.97	N 9.49

Molgewicht: 286 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 3300/cm (N-H)

c) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 55

Methylcyclopropen (siehe 5a) wurde bis zur Gelbfärbung mittels eines Stickstoffstromes durch eine Suspension von 297 mg (1.50 mMol) 1 in 20 ml Chloroform geleitet. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das gelbe Öl in Methanol aufgenommen: 300 mg (78%) blaßgelbe Kristalle. Nach dem Umlösen aus dem gleichen Solvens schmolzen die farblosen Blättchen des Methanoladduktes 55 bei 130-132° unter Gelbfärbung.

$C_{11}H_{16}N_2O_5$ (256.2)	Ber.	C	51.56	H	6.29	N 10.93
	Gef.	C	51.52	H	6.47	N 10.75

Molgewicht: 246 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 3300 (N-H), 1750 und 1710/cm (C=O)

d) Mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 zu 56

Zu Methylcyclopropen (siehe 5a), das in eine mit Trichloräthylen/Trockeneis gekühlten Falle kondensiert worden war, wurden 5.0 ml Chloroform als Lösungsmittel gegeben. Nach Zugabe von 50 mg 1 schüttelte man das verschlossene Gefäß bei Raumtemperatur bis zur Entfärbung. In kleinen Portionen wurden so 297 mg (1.50 mMol) 1 zur Reaktion gebracht. Es wurde im Vakuum eingeengt und das gelbe Öl in Essigester aufgenommen: 330 mg (79%) fast farblose Kristalle. Nach dem Umlösen aus Essigester schmolzen die farblosen Prismen des Bisadduktes 56 bei 158-160° unter Zersetzung.

$C_{14}H_{18}N_2O_4$ (278.3)	Ber.	C	60.42	H	6.52	N 10.07
	Gef.	C	60.45	H	6.69	N 10.03

Molgewicht: 288 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 1730/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): $\varepsilon_{368} = 68$, $\varepsilon_{357} = 38$ (sh) und $\varepsilon_{332} = 21$

Versuche zur Reduktion von 56

200 mg Palladiummohr wurden in 100 ml Essigester vorreduziert bis keine Wasserstoffaufnahme mehr festgestellt werden konnte. Nach Zugabe von 278 mg (1.00 mMol) Bisaddukt 56 hydrierte man weiter; selbst nach einer Stunde war keine Absorption von Wasserstoff eingetreten. Das eingesetzte Addukt 56 konnte in 90proz. Ausbeute zurückgewonnen werden.

20 mg Platindioxyd wurden in 100 ml Essigester vorreduziert. Nach Zugabe von 278 mg (1.00 mMol) Bisaddukt 56 wurde die Wasserstoffaufnahme verfolgt. Nach 15 Minuten waren bereits 22 ml (84 %) H_2 aufgenommen worden. Der Endwert wurde nach 40 Minuten mit 26.5 ml (1.04 mMol) Wasserstoff erreicht. Nach Filtrieren wurde im Vakuum eingeengt: 245 mg (88 %) farblose Kristalle, die sich bei 156-158° zersetzten. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des eingesetzten Bisadduktes 56.

e) Versuch der Umsetzung des Addukts 9 mit Methylcyclopropen

Methylcyclopropen wurde aus je 0.1 mMol Natriumamid und Methallylchlorid (siehe 5a) dargestellt und in eine mit Trichloräthylen/Trockeneis gekühlten Falle kondensiert. Nach Zugabe einer Lösung von 407 mg (1.60 mMol) 9 (3.6-Bis-methoxycarbonyl-4.4.5.5-tetramethyl-4.5-dihydro-pyridazin) in 10 ml Chloroform wurde die verschlossene Falle eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt. Den öligen, gelben Rückstand der Reaktionslösung nahm man in Essigester auf: 320 mg (80 %) blaßgelbe Blättchen, die von 45-47° schmolzen. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des eingesetzten Adduktes 9.

II. Reaktionen des Diphenyltetrazins 2 mit 1.2.3-Triphenylcyclopropen

1. Mit Diphenyltetrazin 2 zu 57

585 mg (2.50 mMol) 2, 670 mg (2.50 mMol) Triphenylcyclopropen und 25 ml Chloroform wurden 5 Wochen unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung hinterließ ein gelbes Rohprodukt, das aus Essigester umgelöst wurde: 1.13 g (95 %) gelbe Nadeln oder Säulen (ε_{313} = 17100, Dioxan), Schmp. 233-235° unter Zersetzung (Sintern ab 220°) (Lit. (28): 237-239°, schnelles Aufheizen). Die beiden Kristallmodifikationen des 1.2.5.6.7-Pentaphenyl-3.4-diaza-norcaradiens 57 waren im NMR- und UV-Spektrum identisch.

$C_{35}H_{26}N_2$ (474.6)	Ber.	C	88.57	H	5.52	N 5.90
	Gef.	C	88.46	H	5.47	N 5.88

Molgewicht: 468 (Chloroform), 474 (m/e)

IR-Spektrum (KBr): verschieden für beide Kristallmodifikationen, Säulen: 1725/cm

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{314} = 16500 (Abb. 6).

2. Mit Diphenyltetrazin 2 zu 58

1.17 g (5.00 mMol) 2, 1.34 (5.00 mMol) Triphenylcyclopropen und 50 ml Dioxan wurden 3 Wochen unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum eingeengt, das gelbe Rohprodukt in Chloroform gelöst. Mit Methanol konnten 2.2 g (93 %) fast farblose Kristalle (ε_{260} = 26700, Dioxan) gefällt werden. Nach Umlösen aus Benzol schmolzen die farblosen Kristalle des 1.2.5.6.7-Pentaphenyl-3.4-diaza-cycloheptatriens-1.3.5 58 bei 241-243° unter Gelbfärbung und Zersetzung (Lit. (28): 242-243°).

$C_{35}H_{26}N_2$ (474.6)	Ber.	C 88.57	H 5.52	N 5.90
	Gef.	C 88.62	H 5.51	N 5.81

Molgewicht: 470 (Chloroform), 474 (m/e)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{310} = 14300 (sh) und ε_{260} = 27600 (Abb. 7)

Lit. (28) (Methanol): ε_{305} (sh) und ε_{257} = 25200

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1 Proton bei 4.15 τ (Singulett)

1 Proton bei 4.10 τ (Singulett)

3. Versuche zur Konstitutionsermittlung

a) Isomerisierung von 57 zu 58

250 mg (0.56 mMol) gelbes Addukt 57 wurden 5 Wochen in 20 ml Dioxan unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum wurden die gelben öligen Kristalle aus Essigester umgelöst: 150 mg (60 %) schwach gelb gefärbte Kristalle (ε_{260} 23900, Dioxan) vom Zersetzungspunkt 229-232°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des analysenreinen farblosen Isomeren 58.

b) Umsetzung von 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen mit 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadienon zu 60

768 mg (2.00 mMol) Tetracyclon, 536 mg (2.00 mMol) Triphenylcyclopropen und 50 ml Xylol wurden 12 Stunden unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung gelb gefärbt war. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das gelbe Rohprodukt aus Benzol umgelöst: 1.15 g (92 %) 60 als farblose Kristalle, Schmp. 276-278° (Lit. (77): Ausbeute 75 %, Schmp. 285-287°).

$C_{49}H_{36}$ (624.7)	Ber.	C 94.19	H 5.81	
	Gef.	C 94.47	H 5.84	
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{310} = 18000 (sh) und $\varepsilon_{268.5}$ = 30800 (Abb. 7)			
Lit. (77) (CH_3CN):	ε_{306} = 15500 und ε_{266} = 28800			
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	35 Protonen von 1.80-3.87 τ (Multiplett)			
	1 Proton bei 4.60 τ (Singulett)			

c) Versuche zur Reduktion des Adduktes 57

200 mg Palladiummohr wurden in 100 ml Essigester vorreduziert bis keine Wasserstoffaufnahme mehr festzustellen war. Nach Zugabe von 474 mg (1.00 mMol) gelbem Addukt 57 war auch nach einer Stunde keine H_2-Absorption mehr eingetreten. Das eingesetzte Addukt 57 konnte in 95proz. Ausbeute zurückgewonnen werden. Die gelben Kristalle zersetzten sich bei 230-235° und waren im IR-Spektrum identisch mit analysenreinem 57.

20 mg Platindioxyd wurden in 100 ml Essigester vorreduziert. Nach Zugabe von 474 mg (1.00 mMol) gelbem Isomeren 57 hatte die Lösung schon nach 8 Minuten 43 ml (86 %) Wasserstoff aufgenommen, der Endwert von 50 ml (1.96 mMol) H_2 wurde nach 40 Minuten erreicht. Nach Filtration wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Öl lieferte aus Essigester 390 mg blaßgelbe Kristalle, die sich bei 80-85° zersetzten. Nach dem Umlösen aus Essigester schmolzen die blaßgelben Nadeln bei 87-90° unter Zersetzung. Das IR-Spektrum zeigte Banden bei 3200, 1720 und 1600/cm. Das NMR-Spektrum wies ein Multiplett von 2.32-3.55 τ (26 Protonen), drei Singuletts bei 4.23, 5.17 und 5.88 τ mit je einem Proton, ein Singulett bei 8.00 τ (3 Protonen), ein Triplett bei 8.77 τ (3 Protonen) und ein Quartett bei 5.88 τ (2 Protonen) auf. Es scheint sich um eine Einschlußverbindung eines hydrierten Produktes und Essigester zu handeln.

d) Versuche zur Reduktion des Adduktes 58

200 mg Palladiummohr wurden in 15 ml Essigester vorreduziert. 474 mg (1.00 mMol) farbloses Isomere 58 wurden in 100 ml abs. Essigester gelöst und nach beendeter Wasserstoffaufnahme zum Katalysator gegeben. Nach 12 Minuten waren 20 ml (80 %) Wasserstoff aufgenommen worden, der Endwert nach 40 Minuten betrug 26 ml (1.02 mMol) H_2. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen, den Rückstand löste man in $CDCl_3$ und nahm ein NMR-Spektrum auf. Es war identisch mit dem des eingesetzten

Adduktes 58. Die präparative Aufarbeitung ergab das farblose Isomere 58 in 93proz. Ausbeute (IR-Spektrum identisch mit 58, Schmp. 237-241°).

Zur vorreduzierten Suspension von 20 mg Platindioxyd in 25 ml abs. Essigester wurde eine Lösung von 474 mg (1.00 mMol) des farblosen Isomeren 58 in 150 ml abs. Essigester gegeben. Die Wasserstoffaufnahme war nach 20 Minuten zu 78% fortgeschritten, der Endwert nach 40 Minuten betrug 53 ml (2.07 mMol) H_2. Die Lösung wurde filtriert und dann im Vakuum eingeengt. Die 450 mg (95%) blaßgelben Kristalle schmolzen bei 239-241° unter Zersetzung und waren im IR-Spektrum identisch mit dem der analysenreinen Substanz 58.

Platindioxyd ist als Hydrierkatalysator in Eisessig noch aktiver. 20 mg wurden davon in 150 ml Eisessig vorreduziert und dann 474 mg (1.00 mMol) farbloses Addukt 58 fest zugegeben. Nach 90 Minuten war der Endwert von 50 ml (1.96 mMol) Wasserstoff erreicht (25 Minuten 85%), dabei hatte sich die Substanz nicht vollständig gelöst. Es wurde filtriert und die Lösung im Vakuum eingeengt: 170 mg (36%) fast farblose Kristalle der eingesetzten Verbindung 58, identifiziert durch IR-Spektrum. Löste man die abfiltrierten Kristalle aus Essigester um, so zeigte das IR-Spektrum, daß auch hier das Addukt 58 isoliert worden war, die Gesamtausbeute betrug 89%.

e) Versuche zur hydrolytischen Spaltung des Adduktes 57

Aus einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung wurde mit Natronlauge Braunstein gefällt, neutral gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. 1.5 g des braunen Pulvers wurden mit 185 mg (0.39 mMol) gelbem Addukt 57 zehn Tage in 20 ml Benzol bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtrieren und Waschen wurde die Lösung im Vakuum eingeengt. Die 166 mg (90%) gelben Kristalle waren laut IR-Spektrum identisch mit der eingesetzten Verbindung 57 (Schmp. 217-220°).

474 mg (1.00 mMol) gelbes Addukt 57 wurden mit 1 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml Eisessig versetzt und 16 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung schwach braun färbte. Beim Neutralisieren mit Sodalösung fiel ein Produkt aus, das abgesaugt und aus Essigester umgelöst wurde. Die 400 mg (84%) gelben Kristalle erwiesen sich auf Grund des IR-Spektrums als die eingesetzte Verbindung 57 (Schmp. 219-222°).

III. Reaktionen weiterer symmetrischer Tetrazine mit 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen

1. Umsetzungen mit Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1

a) Reaktion mit 1 zu 66

495 mg (2.50 mMol) 1 und 670 mg (2.50 mMol) Triphenylcyclopropen wurden in Essigester gelöst, die Stickstoffentwicklung setzte augenblicklich ein. Nach 15 Minuten war die Lösung gelb, die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt; aus der Mutterlauge konnten weitere Anteile des Produkts isoliert werden, insgesamt 1.01 g (93%). Aus Essigester umgelöst schmolzen die gelben Nadeln des 1.6.7-Triphenyl-2.5-bis-methoxycarbonyl-3.4-diaza-norcaradiens 66 bei 197-198°.

$C_{27}H_{22}N_2O_4$ (438.5)	Ber.	C	73.96	H	5.06	N 6.39
	Gef.	C	73.96	H	5.13	N 6.54

Molgewicht: 428 (Chloroform), 438 (m/e)

IR-Spektrum (KBr): 1725/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): kein ausgeprägtes Maximum (Abb. 10)

b) Isomerisierung von 66 zu 68

876 mg (2.00 mMol) gelbes Addukt 66 wurden 14 Tage in 20 ml Dioxan unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung bräunlich färbte. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde das braune Rohprodukt aus Essigester umgelöst: 650 mg (74%) blaßgelbe Kristalle. Das analysenreine Addukt 68 (aus Essigester, Säulen) schmolz bei 194-195°.

$C_{27}H_{22}N_2O_4$ (438.5)	Ber.	C	73.96	H	5.06	N 6.39
	Gef.	C	73.96	H	5.06	N 6.35

Molgewicht: 438 (Benzol), 438 (m/e)

IR-Spektrum (KBr): 1720/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): kein ausgeprägtes Maximum

c) Versuche zur Reduktion des Adduktes 66

200 mg Palladiummohr wurden in 200 ml Essigester vorreduziert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr festgestellt werden konnte. Nach Zugabe einer Lösung von 438 mg (1.00 mMol) gelbem Addukt 66 in 50 ml abs. Essigester wurde weiterhydriert.

Nach 40 Minuten war der Endwert von 26 ml (1.02 mMol) Wasserstoff erreicht (15 Minuten 85%). Es wurde filtriert, die Lösung im Vakuum eingeengt und das gelbe Öl in Essigester aufgenommen. Beim Kühlen fielen 270 mg (62%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 193-195° aus. Auf Grund des IR-Spektrums handelte es sich um das fast farblose Isomere 68. Die schlechte Ausbeute ist auf die mangelnde Kristallisationsneigung des Adduktes zurückzuführen (siehe auch Darstellung 1a).

Nach dem üblichen Vorreduzieren wurde mit dem ADAM-Katalysator (20 mg Platindioxyd, 100 ml Essigester) hydriert. 438 mg (1.00 mMol) des gelben Adduktes 66 wurden fest zugegeben. Die Wasserstoffaufnahme war sehr viel schneller als im vorhergegangenen Versuch. Bereits nach 10 Minuten wurde der Endwert mit 28 ml (1.10 mMol) H_2 erreicht. Die Aufarbeitung (siehe oben) ergab ein Öl, aus dem mit Essigester 220 mg (47%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 193-195° isoliert wurden. Auch hier zeigte das IR-Spektrum, daß eine Isomerisierung zu 68 stattgefunden hatte.

2. Umsetzung mit Dimethyl-tetrazin 3 zu 64

Die Lösung von 275 mg (2.50 mMol) 3 und 670 mg (2.50 mMol) Triphenylcyclopropen in 20 ml Dioxan wurde 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die noch schwach rot gefärbte Lösung wurde im Vakuum eingeengt, das Rohprodukt aus Essigester umgelöst: 655 mg (75%) farblose Kristalle. Nach dem Umlösen aus Essigester schmolzen die farblosen Säulen des Adduktes 64 bei 211-212°.

$C_{25}H_{22}N_2$ (350.4)	Ber.	C	85.68	H	6.38	N 7.99
	Gef.	C	85.72	H	6.19	N 7.86

Molgewicht: 357 (Chloroform), 350 (m/e)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{253} = 6000 und ε_{212} = 29000 (Abb. 7).

3. Versuch der Umsetzung von Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit 3-Methyl-1.2.3-triphenyl-cyclopropen

298 mg (1.50 mMol) 1 und 500 mg (1.77 mMol) 3-Methyl-1.2.3-triphenyl-cyclopropen wurden in 20 ml Dioxan unter Rückfluß gekocht. Auch nach 5 Tagen war die Lösung noch rot gefärbt und keine Stickstoffentwicklung festzustellen.

E. Pyrolyse der aus Tetrazinen und Triphenylcyclopropen erhaltenen Produkte

1. Bildung von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol 71

a) Reaktion von Triphenylcyclopropen mit 2 zu 71

585 mg (2.50 mMol) Diphenyltetrazin 2 und 670 mg (2.50 mMol) Triphenylcyclopropen in 25 ml Mesitylen wurden 24 Stunden unter Rückfluß gekocht, die Lösung war schwach braun gefärbt. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile wurde der Rückstand aus Benzol/Cyclohexan umgelöst: 510 mg (55 %) farblose Kristalle. Aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umgelöst schmolzen die farblosen Nadeln des 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrols 71 bei 206-208° (Lit. (38): 214-215°).

$C_{28}H_{21}N$ (371.5)	Ber.	C	90.53	H	5.70	N 3.77
	Gef.	C	90.75	H	5.74	N 3.84
Molgewicht:	372 (Benzol)					
IR-Spektrum (KBr):	3400/cm (N-H)					
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{313} = 20900 und $\varepsilon_{261.5}$ = 19600					

Beim Versetzen von 71 mit konz. Schwefelsäure färbte sich die Lösung gelb, auf Zusatz einer Spur Nitrit trat Farbumschlag nach grün ein, wie für 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol 71 beschrieben (38).

b) Thermolyse von Addukt 58 zu 71 und Benzonitril

474 mg (1.00 mMol) farbloses Addukt 58 von Triphenylcyclopropen an Diphenyltetrazin 2 wurden 68 Stunden in 5.0 ml Mesitylen unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung gelb färbte. Nach Zusatz von 56.7 mg Fumarsäure-dimethylester bestimmte man gaschromatographisch (3 m 20 % Polyäthylenglykol 4000 auf 60-80 mesh Chromosorb G, 165°, Trägergas H_2) die Flächen des inneren Standards und Benzonitrils (110 bzw. 185 relative Flächeneinheiten). Mit dem Flächenfaktor Benzonitril/Fumarester = 1.22 errechnete sich damit eine Ausbeute an Benzonitril von 76 %. Im Ölpumpenvakuum wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen, das Rohprodukt löste man aus Essigester um: 230 mg (62 %) farblose Kristalle vom Schmp. 200-208°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des analysenreinen 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrols 71.

c) Thermolyse von Addukt 57 zu 71 und Benzonitril

474 mg (1.00 mMol) gelbes Addukt 57 von Triphenylcyclopropen an Diphenyltetrazin 2 wurden 68 Stunden in 5.0 ml Mesitylen unter Rückfluß gekocht. Die gaschromatographische Bestimmung (Bedingungen und Ausführung siehe 1b) ergab eine Ausbeute von 72% für Benzonitril. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile im Ölpumpenvakuum konnten mit Essigester/Petroläther 265 mg (71%) 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol 71 isoliert werden, identifiziert durch Schmp. (199-206°) und IR-Spektrum.

Unterbrach man die Thermolyse von 474 mg (1.00 mMol) gelbem Addukt 57 in 5.0 ml Mesitylen nach 50 Stunden, so ergab die quantitative gaschromatographische Bestimmung (siehe 1b) für Benzonitril eine Ausbeute von 70%. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand in Essigester aufgenommen. Beim Aufbewahren bei Raumtemperatur fielen erst 80 mg (17%) blaßgelbe klobige Kristalle aus und dann in zwei Fraktionen insgesamt 260 mg (70%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 200-206°. Das IR-Spektrum dieses Produktes war identisch mit dem des analysenreinen 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrols 71.

Nach Umlösen des Nebenproduktes (80 mg, siehe oben) aus Essigester schmolzen die blaßgelben Säulen bei 257-260°. Das IR-Spektrum zeigte weder im KBr-Preßling noch in $CHCl_3$-Lösung eine NH-Bande und war auch nicht identisch mit dem des farblosen Adduktes 58.

$C_{35}H_{24}N_2$ (472.6)	Ber.	C 88.95	H 5.12	N 5.93
	Gef.	C 88.89	H 5.24	N 6.03
Molgewicht:	473 (Chloroform), 472 (m/e)			
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{347} = 8100 (sh), ε_{331} = 12500 (sh),			
	ε_{317} = 14700 und ε_{272} = 53300			
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	aromatische Protonen von 2.37-3.04 τ			
Massenspektrum:	472, 236			

2. Bildung von 2.5-Bis-methoxycarbonyl-3.4-diphenyl-pyrrol 77

a) Reaktion von Triphenylcyclopropen mit 1 zu 77

990 mg (5.00 mMol) Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 und 1.34 g (5.00 mMol) Triphenylcyclopropen wurden in 50 ml Mesitylen 60 Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der bräunlichen Lösung fielen beim Abkühlen 900 mg farblose Kristalle aus. Das

Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, der Rückstand aus Essigester umgelöst: 330 mg farblose Kristalle; Gesamtausbeute 1.23 g ≙ 73% an 77. Nach Umlösen aus Essigester schmolzen die farblosen Säulen des 2.5-Bis-methoxycarbonyl-3.4-diphenyl-pyrrol 77 bei 194-196°.

$C_{20}H_{17}NO_4$ (335.3)	Ber.	C	71.63	H	5.11	N 4.18
	Gef.	C	71.65	H	5.05	N 4.23

Molgewicht: 335 (Chloroform)

IR-Spektrum (KBr): 3300 (N-H) und 1710/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{278} = 13600 und ε_{241} = 23800

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 11 Protonen bei 2.82 τ (Singulett)
6 Protonen bei 6.24 τ (Singulett)

b) Verseifung von 77

470 mg (1.40 mMol) 2.5-Bis-methoxycarbonyl-3.4-diphenyl-pyrrol 77 wurden in 20 ml 20proz. Natronlauge 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren wurde mit 2n Salzsäure neutralisiert und der hellbraune Niederschlag abgesaugt und getrocknet: 420 mg (98%). Nach Umlösen aus Eisessig zersetzten sich die farblosen Nadeln der 3.4-Diphenyl-pyrrol-2.5-dicarbonsäure bei 262-265° (Lit. (78): Ausbeute 50%, Schmp. 267-270° unter Zersetzung).

$C_{18}H_{13}NO_4$ (307.3)	Ber.	C	70.35	H	4.26	N 4.56
	Gef.	C	69.67	H	4.21	N 4.76

IR-Spektrum (KBr): 3400 (N-H), 2900 (OH-Assoziation) und 1710/cm (C=O)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{277} = 14000 und ε_{243} = 27100

Lit. (78) (Äthanol): ε_{284} = 11600 und ε_{245} = 16300

c) Decarboxylierung von 3.4-Diphenyl-pyrrol-2.5-dicarbonsäure

Wie in (78) beschrieben wurden 420 mg (1.37 mMol) 3.4-Diphenyl-pyrrol-2.5-dicarbonsäure und 1 ml Äthanolamin eine Stunde auf 180° erhitzt. Die noch warme Lösung wurde in 25 ml Wasser gegossen und die bräunliche Substanz abgesaugt. Nach Trocknen wurde bei 90°/0.3 Torr sublimiert: 140 mg (47%) farblose Kristalle. Aus Petroläther umgelöst schmolzen die farblosen Nadeln des 3.4-Diphenyl-pyrrols bei 94-95° (Lit. (78): Ausbeute 90%, Schmp. 99°).

$C_{16}H_{13}N$ (219.3)	Ber.	C 87.64	H 5.98	N 6.39		
	Gef.	C 87.47	H 5.93	N 6.67		

IR-Spektrum (KBr): 3400/cm (N-H)

UV-Spektrum (Dioxan): ε_{262} = 12400 und ε_{236} = 18150

Lit. (78) (Äthanol): ε_{271} = 11000 und ε_{238} = 15000

d) Thermolyse von Addukt 66 zu 77 und Benzonitril

438 mg (1.00 mMol) gelbes Addukt 66 von Triphenylcyclopropen an Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 wurden in 1.0 ml Mesitylen im zugeschmolzenen Rohr 72 Stunden auf 150° erhitzt, wobei sich die Lösung braun färbte. Nach dem Öffnen der Ampulle wurde Fumarsäure-dimethylester als Standard zugewogen. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit Chloroform in Lösung gebracht. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung (Bedingungen und Ausführung siehe 1b) des Benzonitrils ergab eine Ausbeute von 71%. Flüchtige Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum abgezogen. den braunen Rückstand löste man aus Essigester um: 230 mg (69%) schwach braune Nadeln vom Schmp. 190-193°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des analysenreinen 2.5-Bis-methoxycarbonyl-3.4-diphenyl-pyrrols 77.

e) Thermolyse von Addukt 68 zu 77 und Benzonitril

438 mg (1.00 mMol) blaßgelbes Addukt 68 von Triphenylcyclopropen an Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 wurden in 5.0 ml Mesitylen unter Rückfluß gekocht. Zur quantitativen Bestimmung des Benzonitrils wurde der bräunlichen Lösung Fumarsäure-dimethylester zugewogen. Aus den Flächen im Gaschromatogramm (siehe 1b) errechnete sich eine Ausbeute von 84% für Benzonitril. Gab man der Lösung Benzonitril zu, so wuchs der dem Benzonitril zugeordnete Peak völlig symmetrisch. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile im Ölpumpenvakuum wurde der braune Rückstand aus Essigester umgelöst: 270 mg (81%) schwach braun gefärbte Nadeln vom Schmp. 189-192°. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des analysenreinen 2.5-Bis-methoxycarbonyl-3.4-diphenyl-pyrrols 77.

3. Bildung von 2.5-Dimethyl-3.4-diphenyl-pyrrol 78

550 mg (5.00 mMol) Dimethyl-tetrazin 3 und 1.34 g (5.00 mMol) Triphenylcyclopropen wurden in 5.0 ml Mesitylen unter Rückfluß gekocht. Bereits nach 4 Stunden war die Lösung nur noch schwach rot gefärbt, während sie nach 5 Tagen dunkelbraune Farbe angenommen hatte. Die Lösung wurde in einen 15-ml-Meßkolben gegeben und

mit Chloroform bis zur Meßmarke aufgefüllt. Mit Hilfe von Fumarsäure-dimethylester als Standard ergab die an einem Aliquot der Lösung durchgeführte quantitative gaschromatographische Bestimmung des Benzonitrils (siehe 1b) eine Ausbeute von 76% Benzonitril. Der Hauptteil der Reaktionslösung wurde im Vakuum destilliert. Die Auftrennung des Destillats am präparativen Gaschromatographen (6 m 20% Polyäthylenglykol 4000 auf 60-80 mesh Chromosorb P HMDS, 170°, 18 Ltr. H_2/Stde.) ergab ein im IR-Spektrum und Brechungsindex (n_D^{20} = 1.5265) völlig mit einem gaschromotographisch reinem Benzonitril übereinstimmendes Präparat. Der braune harzige Kolbenrückstand wurde bei 120°/0.3 Torr sublimiert: 850 mg (74%) farblose Kristalle. Nach Umlösen aus Essigester/Petroläther schmolzen die sich leicht rot färbenden Blättchen des 2.5-Dimethyl-3.4-diphenyl-pyrrols 78 bei 145-150° unter Dunkelfärbung.

$C_{18}H_{17}N$ (247.3)	Ber.	C	87.41	H	6.93	N 5.66
	Gef.	C	87.21	H	7.08	N 5.75
Molgewicht:	251 (Chloroform)					
IR-Spektrum (KBr):	3350/cm (N-H)					
UV-Spektrum (Dioxan):	ε_{272} = 10100 und ε_{239} = 19100					
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	10 Protonen bei 2.75 τ (Singulett)					
	1 Proton bei 2.43 τ (Singulett)					
	6 Protonen bei 7.77 τ (Singulett)					

4. Bildung von Tris-methoxycarbonyl-phenyl-pyrrol

420 mg (1.00 mMol) des gelben Addukts 79 aus Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 und 1.2-Diphenyl-3-methoxycarbonyl-cyclopropen (34) wurden in 3.0 ml Mesitylen 68 Stunden unter Rückfluß gekocht. Zur dunkelbraunen Lösung wurde Fumarsäure-dimethylester zugewogen. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung (siehe 1b) des Benzonitrils ergab eine Ausbeute von 50%. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile im Ölpumpenvakuum wurde der braune Rückstand bei 140°/0.1 Torr destilliert: 50 mg (16%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 98-102°.

420 mg (1.00 mMol) des gelben Adduktes 79 wurden bei 180° 5 Stunden im geschlossenen Rohr thermolysiert, die Schmelze färbte sich bald dunkelbraun. Der erstarrte Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 170° gingen 120 mg (57%) einer gelben Flüssigkeit über, die glasig erstarrte. Das IR-Spektrum war identisch mit dem der vorher isolierten Kristalle. Aus Benzol/Cyclohexan mehrfach umgelöst schmolzen die sternchenförmig kristallisierenden Nadeln bei 109-110°.

$C_{16}H_{15}NO_6$ (317.3)	Ber. C 60.56 H 4.77 N 4.41
	Gef. C 61.12 H 4.91 N 4.43
Molgewicht:	330 (Benzol)
IR-Spektrum (KBr):	3250 (N-H), 1720 und 1690/cm (C=O)
UV-Spektrum (Dioxan):	$\varepsilon_{271.5}$ = 16200 und ε_{241} = 23800
NMR-Spektrum ($CDCl_3$):	5 Protonen bei 2.63 τ (Singulett)
	1 Proton bei 2.82 τ (Singulett)
	3 Protonen bei 6.08 τ (Singulett)
	3 Protonen bei 6.25 τ (Singulett)
	3 Protonen bei 6.30 τ (Singulett)

Diese Daten weisen dem Reaktionsprodukt die Konstitution eines Tris-methoxycarbonyl-phenyl-pyrrols zu. Die Stellung der Phenylgruppe kann nicht festgelegt werden; in Analogie zu den oben beschriebenen Thermolysen sollte der Phenylrest in Position 3 stehen.

F. Kinetische Messungen

Die Tetrazine zeichnen sich durch eine charakteristische, im sichtbaren Bereich des Spektrums liegenden n- τ^*-Übergang aus. Die Umsetzungen mit Dienophilen konnten dadurch vorteilhaft UV-spektroskopisch verfolgt werden.

Die Meßdaten wurden mit Hilfe der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung ausgewertet, die für großen Dienophil-Überschuß folgende Form annimmt:

$$k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{A_0}{A_0 - x}; \quad k_2 = k_1 \frac{1}{B_0}$$

Hierin bedeuten:

A_0 = Anfangskonzentration an Dien [Mol/l]

B_0 = Anfangskonzentration an Dienophil [Mol/l]

x = Umsatz an Dien [Mol/l]

k_1 = pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante [sec^{-1}]

k_2 = bimolekulare Geschwindigkeitskonstante [l/Mol sec]

t = Reaktionszeit [sec]

Da A_0 der Anfangsextinktion ε_0, $A_0 - x$ der zur Zeit t gemessenen Extinktion ε_t proportional sind, erhält man durch Einsetzen die vereinfachte Form:

$$k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_t}$$

1. Umsetzung von 3.6-Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen bei 30.0°

Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10.0 ml einer thermostatisierten Lösung von 156.5 mg des Tetrazins 1 in 25.0 ml abs. Dioxan zur thermostatisierten Lösung von 1.288 g des Dienophils in 10.0 ml abs. Dioxan gestartet. Eine Probe wurde sofort in eine thermostatisierte 0.101-cm-Quarzküvette überführt. Die Reaktion ließ sich am Absinken der Tetrazin-Absorptionsbande bei 520 mμ (ε = 580) verfolgen; Dienophil und Reaktionsprodukt zeigten im Meßbereich keine Absorption.

Reaktionskonzentration: Dien $A_0 = 1.58 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Dienophil $B_0 = 24.0 \cdot 10^{-2}$ Mol/l

Die nachstehende Tabelle III enthält die Meßwerte.

Tabelle III Kinetik der Umsetzung von Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit Triphenylcyclopropen in Dioxan bei 30.0°

t [sec]	ε_t	$\varepsilon_0/\varepsilon_t$	log $\varepsilon_0/\varepsilon_t$
45	0.590	1.48	0.170
60	0.522	1.67	0.223
90	0.417	2.09	0.320
120	0.320	2.72	0.435
150	0.250	3.49	0.543
180	0.197	4.42	0.646
210	0.155	5.62	0.750
240	0.122	7.14	0.854
270	0.093	9.37	0.972
300	0.074	11.78	1.071
330	0.057	15.30	1.185
360	0.045	19.40	1.287
420	0.029	30.05	1.478
480	0.017	51.25	1.709

Die Auftagung von log $\varepsilon_0/\varepsilon_t$ gegen t erlaubt die graphische Ermittelung (Abb. 11) der RG-Konstanten k_1:

$$k_1 = 8.13 \cdot 10^{-3} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$$

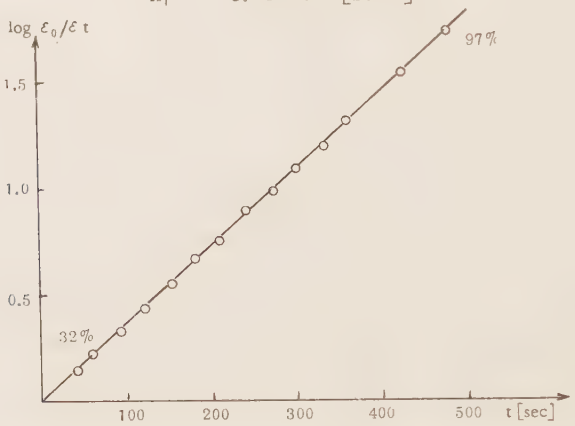


Abb. 11 Kinetik der Umsetzung von Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit Triphenyl-cyclopropen in Dioxan bei 30.0°

Der k_2-Wert der Umsetzung von Bis-methoxycarbonyl-tetrazin 1 mit symm. Triphenyl-cyclopropen in Dioxan bei 30.0° errechnet sich zu:

$$k_2 = 3.4 \cdot 10^{-2} \text{ [l/Mol sec]}$$

2. Umsetzung der Ketenderivate 4a-d mit Diphenyltetrazin 2 in Benzol bei 20.0°

Diese Umsetzungen wurden wie unter 1. beschrieben in abs. Benzol durchgeführt. Man verfolgte die Abnahme der Diphenyltetrazin-Bande bei 550 mμ (ε · 545). Für das Keten-O.N-acetal 4a wurden auf 20.0° thermostatisierte Quarzküvetten der Schichtdicke 1.00 cm verwendet, für die anderen Acetale 4b-d solche der Schichtdicke 0.101 cm.

In Tabelle IV sind die gemessenen Daten aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 wurden graphisch ermittelt.

Tabelle IV Kinetik der Umsetzungen der Ketenderivate 4a-d mit Diphenyltetrazin in Benzol bei 20.0°

Ketenderivat	Anfangskonzentration [Mol/l] Dien	Dienophil	Dienophil-Überschuß	Gemessen und linear von bis % Umsatz	k_2 [l/Mol · sec]
4a $CH_2=C(N(CH_3)_2)(OC_2H_5)$	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$27.2 \cdot 10^{-3}$	12	22 - 63	$1.70 \cdot 10^{-1}$
	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$37.7 \cdot 10^{-3}$	18	19 - 60	$1.75 \cdot 10^{-1}$
4b $CH_2=C(SCH_3)(N(CH_3)_2)$	$2.02 \cdot 10^{-2}$	$38.8 \cdot 10^{-2}$	19	3 - 94	$7.36 \cdot 10^{-3}$
	$1.87 \cdot 10^{-2}$	$53.8 \cdot 10^{-2}$	29	17 - 97	$7.92 \cdot 10^{-3}$
4c $CH_2=C(N(CH_3)_2)(N(CH_3)_2)$	$2.10 \cdot 10^{-2}$	$77.4 \cdot 10^{-2}$	37	14 - 70	$5.42 \cdot 10^{-5}$
	$2.10 \cdot 10^{-2}$	$114.3 \cdot 10^{-2}$	55	17 - 64	$5.87 \cdot 10^{-5}$
4d $CH_2=C(OC_2H_5)(OC_2H_5)$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	$100.5 \cdot 10^{-2}$	60	4 - 65	$1.31 \cdot 10^{-5}$
	$1.49 \cdot 10^{-2}$	$136.0 \cdot 10^{-2}$	91	2 - 84	$1.34 \cdot 10^{-5}$

ZUSAMMENFASSUNG

Durch kinetische Messungen konnte erneut bewiesen werden, daß die Umsetzungen der 1.2.4.5-Tetrazine dem Schema der DIELS-ALDER-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf angehören.

Die Cycloadditionen winkelgespannter und elektronenreicher Dienophile mit Tetrazinen führten in Eintopf-Reaktionen zu 1.2-Dihydropyridazinen; als Folgereaktionen wurden H-Verschiebungen zu 1.4-Dihydropyridazin-Abkömmlingen, sowie extrem leicht verlaufende Dehydrierungen und Eliminierungen zu aromatischen Verbindungen beobachtet. "In-situ" freigesetztes Benz-in führte Tetrazine in Phthalazine über.

Aus Cyclopropen und seinem Methyl-Derivat bzw. Cyclobuten-Abkömmlingen und Tetrazinen bildeten sich Diazanorcaradien- bzw. Diaza-bicyclo(4.2.0)-octadien-Derivate, die verschiedenartigsten Folgereaktionen unterliegen.

Die Umsetzung von Triphenyl-cyclopropen mit verschiedenen Tetrazinen führte in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu vermutlich valenzisomeren Verbindungen. Konstitutionsvorschläge wurden mit Hilfe chemischer Abbaureaktionen und spektroskopischer Daten diskutiert. Bei 160° wurde in allen Fällen eine irreversible Fragmentierung zu Benzonitril und Pyrrol-Derivaten beobachtet.

LITERATUR-VERZEICHNIS

(1) O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).

(2) R. HUISGEN, R. GRASHEY und J. SAUER in S. PATAI, The Chemistry of Alkenes, Interscience Publishers, London 1964, Seite 739.

(3) J. SAUER, Angew. Chem. 78, 233 (1966).

(4) J. SAUER, Angew. Chem. 79, 76 (1967).

(5) K. ALDER, Experientia Supplementum II, Seite 86, Birkhäuser Verlag, Basel 1955. J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT, Z. Naturforschung 17b, 203 (1962).

(6) W. E. BACHMANN und N. C. DENO, J. Amer. chem. Soc. 71, 3062 (1949).

(7) H. WIEST, Dissertation, Universität München 1963. J. SAUER und H. WIEST, Angew. Chem. 74, 353 (1962).

(8) R. A. CARBONI und R. V. LINDSEY, J. Amer. chem. Soc. 81, 4342 (1959).

(9) M. AVRAM, I. G. DINULESCU, E. MARICA und C. D. NENITZESCU Chem. Ber. 95, 2248 (1962).

(10) J. SAUER und G. HEINRICHS, Tetrahedron Letters 1966, 4979.

(11) R. ASKANI, Chem. Ber. 98, 2551 (1965).

(12) J. SAUER, A. MIELERT, D. LANG und D. PETER, Chem. Ber. 98, 1435 (1965).

(13) M. AVRAM, G. R. BEDFORD und A. R. KATRITZKY, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 1053 (1963).

(14) D. LANG, Dissertation, Universität München 1963. J. SAUER und D. LANG, Angew. Chem. 76, 603 (1964).

(15) G. MAIER, Chem. Ber. 98, 2446 (1965).

(16) R. W. HOFFMANN und H. HÄUSER, Tetrahedron 21, 891 (1965).

(17) J. SAUER, Habilitationsarbeit, Universität München 1963. P. LASZLO und P. v. R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. 86, 1171 (1964).

(18) K. WAGNER, Dissertation, Universität München 1965.

(19) W. J. LINN und W. H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. 79, 4970 (1957).

(20) R. W. HOFFMANN, Dehydrobenzene und Cycloalkynes, Verlag Chemie, Academic Press, 1967.

(21) A. GUYOT und J. CATEL, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 140, 1348 (1905).

(22) B. H. KLANDERMAN, Tetrahedron Letters 1966, 6141.

(23) R. HUISGEN und F. MIETSCH, Angew. Chem. 76, 36 (1964). R. HUISGEN, F. MIETSCH, G. BOCHE und H. SEIDL, Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 19, 3 (1965).

(24) V. GEORGIAN, L. GEORGIAN und A. V. ROBERTSON, Tetrahedron 19, 1219 (1963).

(25) K. ALDER und G. STEIN, Angew. Chem. 50, 510 (1937).

(26) G. MAIER, Angew. Chem. 75, 920 (1963).

(27) G. MAIER, Chem. Ber. 98, 2438 (1965).

(28) M. A. BATTISTE und T. J. BARTON, Tetrahedron Letters 1967, 1227.

(29) G. MAIER und U. HEEP, private Mitteilung, Chem. Ber. im Druck.

(30) S. G. COHEN und R. ZAND, J. Amer. chem. Soc. 84, 586 (1962).

(31) H. DÜRR, Tetrahedron Letters 1967, 1649.

(32) C. G. OVERBERGER, J. P. ANSELME und J. R. HALL, J. Amer. chem. Soc. 85, 2752 (1963).

(33) G. MAIER, Chem. Ber. 95, 611 (1962).

(34) H. KRAPF, Diplomarbeit, Universität München 1967.

(35) R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

(36) B. SCHRÖDER, unveröffentlichte Versuche.

(37) C. G. OVERBERGER, D. TANNER und E. M. PEARCE, J. Amer. chem. Soc. 80, 4566 (1958).

(38) G. M. ROBINSON und R. ROBINSON, J. chem. Soc. (London) 113, 639 (1918).

(39) R. F. CHILDS, R. GRIGG und A. W. JOHNSON, Chem. Comm. 1966, 442.

(40) J. A. BERSON und M. R. WILLCOTT, J. Amer. chem. Soc. 88, 2494 (1966).

(41) J. A. BERSON, P. W. GRUBB, R. A. CLARK, D. R. HARTTER und M. R. WILLCOTT, J. Amer. chem. Soc. 89, 4076 (1967).

(42) G. L. CLOSS, L. E. CLOSS und W. A. BÖLL, J. Amer. chem. Soc. 85, 3796 (1963).

(43) A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Band VII, Interscience Publishers Inc., New York 1955.

(44) W. STUMPF, Chemie und Anwendung des 1.4-Dioxans, Verlag Chemie, Weinheim 1956.

(45) T. A. RICHARDS und J. W. SHIPLEY, J. Amer. chem. Soc. 41, 2002 (1919).

(46) K. v. AUWERS und H. KOLLIGS, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 21 (1922).

(47) H. KRÖPER in HOUBEN-WEYL, Band 6/3, Seite 525.

(48) N. E. SEARLE, Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, Seite 424.

(49) T. CURTIUS und J. LANG, J. prakt. Chem. 146, 531 (1888).

(50) CHAO-HAN LIN, E. LIEBER und J. P. HORWITZ, J. Amer. chem. Soc. 76, 427 (1954).

(51) R. HUISGEN, J. SAUER und M. SEIDEL, Liebigs Ann. Chem. 654, 146 (1962).

(52) E. MÜLLER und L. HERRDEGEN, J. prakt. Chem. 210, 113 (1921).

(53) A. SCHÖBERL und A. WAGNER in HOUBEN-WEYL, Band 9, Seite 763.

(54) A. JUNGHAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 312 (1898).

(55) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. P. BEYERLIN, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

(56) W. ELSER, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1965.

(57) S. M. McELVAIN und D. KUNDIGER, Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, Seite 738.

(58) F. BEYERSTEDT und S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. 58, 529 (1936).

(59) G. CRANK und F. W. EASTWOOD, Austr. J. Chem. 17, 1392 (1964).

(60) J. MEINWALD und N. J. HUDAK, Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, Seite 738.

(61) J. HINE, J. A. BROWN, L. H. ZALKOW, W. E. GARDNER und M. HINE, J. Amer. chem. Soc. 77, 594 (1955).

(62) O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. 490, 236 (1931).

(63) L. W. PICKETT, E. PADDOCK und E. SACKTER, J. Amer. chem. Soc. 63, 1073 (1941).

(64) G. H. COLEMAN und H. F. JOHNSTONE, Organic Synthesis, Coll. Vol. I, Seite 183.

(65) C. HARRIES und L. TANK, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1701 (1908).

(66) G. CHIURDOGLU, Bull. Soc. chim. Belge 47, 363 (1938).

(67) W. RIED und M. SCHÖN, Chem. Ber. 98, 3142 (1965).

(68) G. SCHRÖDER, Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, Weinheim 1965.

(69) J. D. ROBERTS und C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3925 (1949).

(70) M. AVRAM, I. G. DINULESCU, M. ELIAN, M. FARCASIU, E. MARCA, G. MATESCU und C. D. NENITZESCU, Chem. Ber. 97, 372 (1964).

(71) M. P. CAVA und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. 79, 1701 (1957).

(72) G. L. CLOSS und K. D. KRANTZ, J. org. Chemistry 31, 638 (1966).

(73) F. FISHER und D. E. APPLEQUIST, J. org. Chemistry 30, 2089 (1965).

(74) R. BRESLOW und D. DOWD, J. Amer. chem. Soc. 85, 2729 (1963).

(75) C. PAAL und H. SCHULZE, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3784 (1900).

(76) A. PINNER, Liebigs Ann. Chem. 297, 221 (1897).

(77) M. A. BATTISTE, Chem. and Ind. 1961, 550.

(78) M. FRIEDMAN, J. org. Chemistry 30, 859 (1965).

LEBENSLAUF

Am 19. Juni 1940 wurde ich als Sohn des Dipl. Ing. Walter Heinrichs und seiner Ehefrau Luise, geb. Bachmann, in Schweinfurt geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Schweinfurt, trat ich im Herbst 1950 in die dortige Oberrealschule ein, wo ich im Juli 1959 mein Abitur ablegte. Im Wintersemester 1959/60 nahm ich das Studium der Chemie an der Universität in Würzburg auf. Im Juli 1962 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und wechselte im Wintersemester 1962/63 an die Universität München über. Die Diplom-Hauptprüfung legte ich im Februar 1965 ab. Anschließend fertigte ich unter Anleitung von Herrn Dozent Dr. J. Sauer meine Diplom- und Doktorarbeit an.